



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

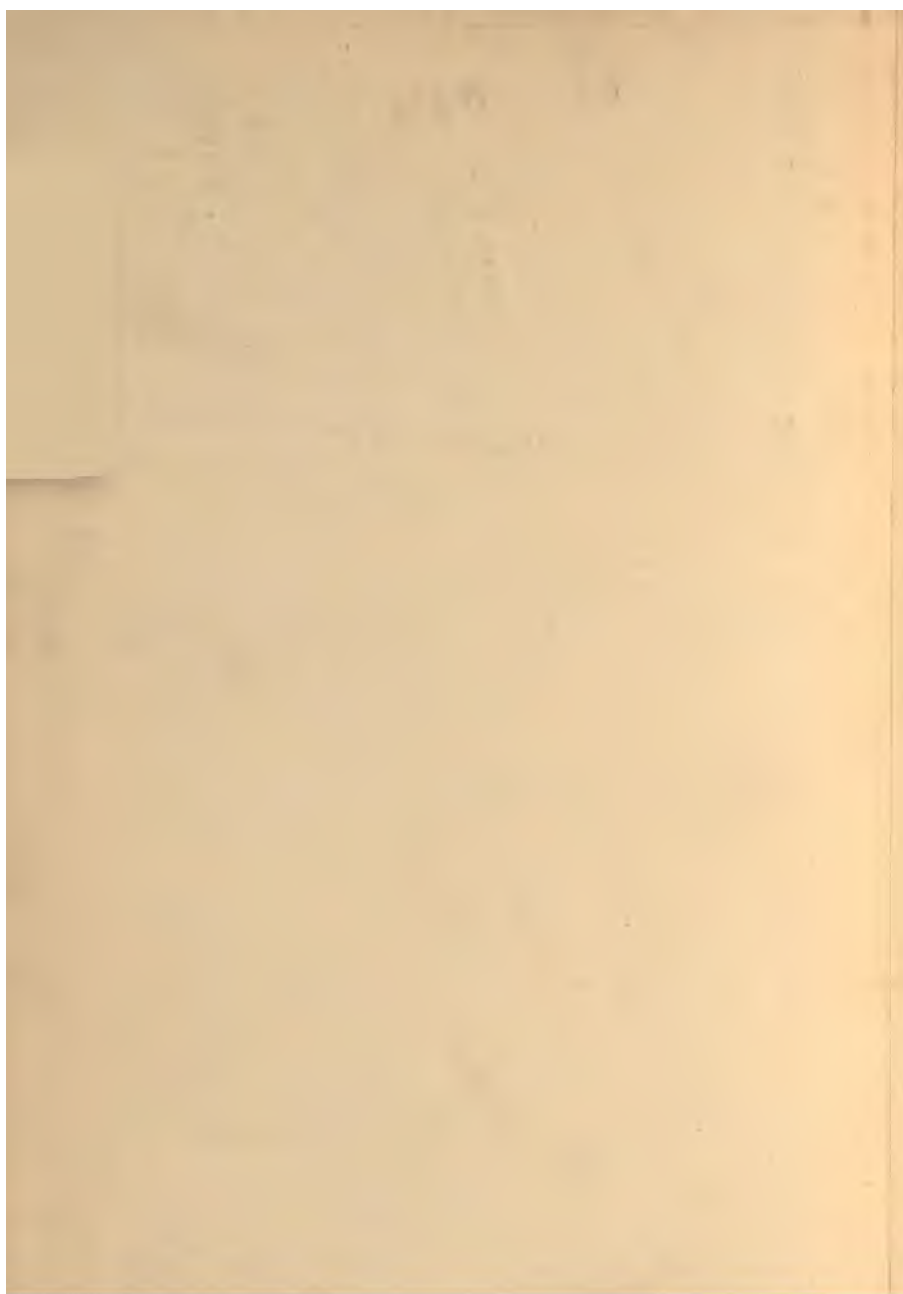
- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.









PAA  
Annalen



[REDACTED]











**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK UND CHEMIE.**  
**NEUE FOLGE.**  
**BAND XVII.**



**ANNALEN**  
DER  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH  
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

**NEUE FOLGE.**

**BAND XVII.**

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT DREI UND FÜNFZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

**G. WIEDEMANN.**

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



720

## Inhalt.

### Neue Folge. Band XVII.

#### Neuntes Heft.

	Seite
I. W. Giese. Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom electrischen Leitungsvermögen der Flammengase . . . . .	1
II. H. Helmholtz. Ueber absolute Maassysteme für electrische und magnetische Grössen . . . . .	42
III. R. Colley. Nachweis der Existenz der Maxwell'schen electromotorischen Kraft $Y_{me}$ . . . . .	55
IV. W. Kohlrausch. Das electrische Leitungsvermögen der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure und die Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure . . . . .	69
V. K. Strecker. Die specifischen Wärmen der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter sich und mit Wasserstoff . . . . .	85
VI. S. v. Wroblewski. Untersuchungen über die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken	103
VII. A. Oberbeck. Ueber die Bewegungen der Luft an der Erdoberfläche . . . . .	128
VIII. K. Exner. Ueber die Newton'schen Staubringe . . . . .	149
IX. W.G. Hankel. Ueber die actino- und piëzoelectrischen Eigenschaften des Bergkrystalles und ihre Beziehung zu den thermoelectrischen . . . . .	163
X. L. Pfaundler. Notiz über eine Explosion einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Glasröhre . . . . .	175
XI. — Notiz über eine Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech . . . . .	176

*Geschlossen am 15. Juli 1882.*

#### Zehntes Heft.

I. H. Hertz. Ueber die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume . . . . .	177
II. — Ueber den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes . . . . .	193

	Seite
III. K. Waitz. Ueber die Diffusion der Gase . . . . .	201
IV. W. Giese. Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom electrischen Leitungsvermögen der Flammengase . . . . .	236
V. W. Voigt. Theorie der electrochemischen Experimente des Hrn. Guébbard . . . . .	257
VI. A. v. Ettingshausen. Bestimmungen der Diamagnetisirungs- zahl des metallischen Wismuths in absolutem Maasse . . . . .	272
VII. K. Exner. Ueber das Funkeln der Sterne und die Scin- tillation überhaupt . . . . .	305
VIII. A. Ritter. Untersuchungen über die Constitution gas- förmiger Weltkörper . . . . .	322
IX. L. Boltzmann. Einige Experimente über den Stoss von Cylindern . . . . .	343
X. A. König. Ueber die Ersetzung der Salpetersäure in gal- vanischen Elementen durch Wasserstoffsuperoxyd . . . . .	347
XI. E. Wiedemann. Ueber eine Eigenschaft des Absorptions- coëfficienten . . . . .	349
XII. — Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern VII. . . . .	350
XIII. K. Waitz. Nachtrag zu der Abhandlung: Ueber die Dif- fusion der Gase . . . . .	351
XIV. F. Kohlrausch. Berichtigung . . . . .	352

*Geschlossen am 15. August 1882.*

#### Elftes Heft.

I. P. Volkmann. Ueber die Cohäsion von Salzlösungen . . . . .	353
II. E. Warburg u. L. v. Babo. Ueber den Zusammenhang zwischen Viscosität und Dichtigkeit bei flüssigen, insbesondere gasförmig flüssigen Körpern . . . . .	390
III. K. Wesendonck. Untersuchungen über die Spectra der Kohlenverbindungen . . . . .	427
IV. W. Voigt. Bemerkungen zu Hrn. E. Lommel's Theorie der Doppelbrechung, der Drehung der Polarisationssebene und der elliptischen Doppelbrechung . . . . .	468
V. E. Lecher. Ueber Ausstrahlung und Absorption . . . . .	477
VI. W. Giese. Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom electrischen Leitungsvermögen der Flammengase . . . . .	519
VII. J. Stefan. Ueber die Verdampfung aus einem kreisförmig oder elliptisch begrenzten Becken . . . . .	550

*Geschlossen am 15. September 1882.*



## Zwölftes Heft.

	Seite
I. E. Wiedemann. Ueber die Volumenänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und die dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen . . . . .	561
II. — Ueber die Molecularrefraction der geschwefelten Kohlen- säureäther, nebst einigen Bemerkungen über Molecularrefractionen im allgemeinen . . . . .	577
III. A. Wüllner. Zur Dispersion farblos durchsichtiger Medien	580
IV. — Einige Bemerkungen zu den Mittheilungen der Herren Hasselberg und Goldstein . . . . .	587
V. F. Braun. Ueber galvanische Elemente, welche angeblich nur aus Grundstoffen bestehen, und den electromotorischen Nutzeffect chemischer Processe . . . . .	593
VI. W. Kohlrausch. Das electrische Leitungsvermögen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber . . . . .	642
VII. E. Dorn. Zur Multiplications- und Zurückwerfungsmethode	654
VIII. C. Stephan. Beiträge zu den Beziehungen zwischen Fluidität und galvanischem Leitungsvermögen . . . . .	673
IX. F. Himstedt. Ueber das Zusammenwirken von Zug und Torsion bei Metalldrähten . . . . .	701
X. R. Clausius. Ueber den Zusammenhang zwischen den Einheiten des Magnetismus und der Electricität . . . . .	713
XI. A. Lindstedt. Zur Theorie der Fresnel'schen Integrale .	720
XII. G. J. Michaëlis. Ueber die Theorie der elastischen Nachwirkung . . . . .	726

*Geschlossen am 15. October 1882.*

## Dreizehntes Heft.

I. F. Kohlrausch. Absolute Messungen mittelst bifilarer Aufhängung, insbesondere zwei Methoden zur Bestimmung der erdmagnetischen Horizontalintensität ohne Zeitmessung . .	737
II. E. Dorn. Die Reduction der Siemens'schen Einheit auf absolutes Maass . . . . .	773
III. A. Oberbeck. Ueber electrische Schwingungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Phasen . . . . .	816
IV. F. Streintz. Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation . . . . .	841
V. E. Mach. Ueber Hrn. A. Guébbard's Darstellung der Aequipotentialcurven . . . . .	858
VI. E. Kittler. Die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elements . . . . .	865

	Seite
VII. H. Haga. Ueber Amalgamationsströme . . . . .	897
VIII. P. Riess. Erklärung der electrischen Schatten in freier Luft	901
IX. Fr. Wächter. Ueber die materiellen Theile im electri- schen Funken . . . . .	903
X. J. Stefan. Ueber die magnetische Schirmwirkung des Eisens . . . . .	928
XI. — Ueber die Kraftlinien eines um eine Axe symmetri- schen Feldes . . . . .	956
XII. F. Auerbach. Ueber Tonschwingungen fester Körper in Gegenwart von Flüssigkeiten . . . . .	964
XIII. E. Wiedemann. Eine kleine Veränderung am Pyknometer	983
XIV. — Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. Glan über die Dichtigkeit des Lichtäthers . . . . .	986
XV. — Ueber die wahre Cohäsion der Flüssigkeiten . . .	987
XVI. — Ueber die Verdichtungen von Flüssigkeiten an festen Körpern . . . . .	988
XVII. A. König. Das Leukoskop und einige mit demselben gemachte Beobachtungen . . . . .	990
XVIII. H. Struve. Beitrag zur Theorie der Diffraction an Fernröhren . . . . .	1008
XIX. W. König. Ueber die elliptische Polarisation des reflec- tirt gebeugten Lichtes . . . . .	1016
XX. K. L. Bauer. Zur Poggendorff'schen Fallmaschine . .	1037
XXI. A. Oberbeck. Nachtrag zu der Abhandlung: „Ueber electrische Schwingungen mit besonderer Berücksichti- gung ihrer Phasen“ . . . . .	1040
XXII. E. Ketteler. Erklärung . . . . .	1042
XXIII. E. Wiedemann. Beiträge zur Geschichte der Natur- wissenschaften bei den Arabern, VIII u. IX. . . . .	1043
Berichtigungen . . . . .	1044
Namenregister . . . . .	1045

*Geschlossen am 15. November 1882.*

### Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. W. Kohlrausch, Fig. 1—6. — v. Wroblewski, Fig. 7—9.  
— Oberbeck, Fig. 10.
- Taf. II. Waitz, Fig. 1—5. — v. Ettingshausen, Fig. 6.
- Taf. III. P. Volkmann, Fig. 1. — E. Warburg u. L. v. Babo,  
Fig. 2—7.
- Taf. IV. E. Wiedemann, Fig. 1—5. — A. König, Fig. 6—7.
- Taf. V. F. Kohlrausch, Fig. 1—4.
- Taf. VI. F. Streintz, Fig. 1. — Mach, Fig. 2—3. — Haga, Fig. 4—5.



## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND XVII.

---

*I. Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom  
electrischen Leitungsvermögen der Flammengase;  
von W. Giese.*

---

1) Während das electrische Leitungsvermögen der Flammen in neuerer Zeit Gegenstand zahlreicher und eingehender Arbeiten gewesen ist, hat sich die Aufmerksamkeit der Experimentatoren nur in geringem Maasse den Leitungsvorgängen in der über einer Flamme aufsteigenden Gassäule zugewendet, die den Gegenstand dieser Untersuchung bilden werden.

Riess<sup>1)</sup> suchte die electrische Wirksamkeit der Flammengase<sup>2)</sup> durch die Annahme zu erklären, dass sie durch feine Dampfspitzen auf benachbarte Conductoren wirkten, ähnlich wie es ein mit äusserst feinen Spitzen versehener Leiter thun würde. Nachdem sich über die Voraussetzung von Spitzen in der Gassäule eine längere Polemik<sup>3)</sup> zwischen Riess und van Rees entwickelt hatte, nahm Buff<sup>4)</sup> den Gegenstand auf und zeigte, dass sich alle beobachteten Erscheinungen unter der Annahme erklären lassen, dass die Verbrennungsproducte ein merkliches, wenn auch schnell abnehmendes Leitungsvermögen noch eine Zeit lang nach ihrer Trennung von der sichtbaren Flamme behalten. Seit-

---

1) Riess, Pogg. Ann. **61**. p. 555. 1844. In der Einleitung hat Riess eine sehr ausführliche Uebersicht der früheren Arbeiten über den Gegenstand gegeben.

2) Als Flammengase sollen im Folgenden stets die über der sichtbaren Flamme aufsteigenden, nicht mehr leuchtenden Verbrennungsproducte bezeichnet werden.

3) Riess, Pogg. Ann. **71**. p. 568. 1847; **73**. p. 307. 1848; **74**. p. 580. 1848. van Rees, Pogg. Ann. **73**. p. 41. 1848; **74**. p. 379. 1848.

4) Buff, Lieb. Ann. **90**. p. 12. 1854.

dem scheint das Leitungsvermögen der Flammengase nicht wieder zum Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung gemacht worden zu sein.

2) Ich halte es für zweckmässig, der Abhandlung die Beschreibung einiger einfacher Versuche voranzuschicken, welche recht geeignet scheinen, einen Ueberblick über die Art, wie die Flammengase wirken, zu gewähren, sich leicht wiederholen und wohl auch für die Demonstration verwenden lassen.

Ueber einem Bunsen'schen Brenner war ein auf drei Glasfüssen ruhender, oben und unten offener Metalcyylinder von 305 cm Durchmesser und 432 cm Höhe gestülpt. 7 cm über diesem Cylinder wurde horizontal ein Kupferdraht von 1 mm Dicke, der etwas länger, als der Durchmesser des Cylinders war, zwischen zwei Glasstäben ausgespannt. Die Einwirkung der Flammengase auf den electrischen Zustand des Drahtes wurde an einem Quadrantenelectrometer beobachtet, dem bei diesen Versuchen eine Empfindlichkeit von etwa 90 Scalentheilen für 1 Daniell gegeben war. Der Draht befand sich in dauernder Verbindung mit dem einen Quadrantenpaar und war wie dieses für gewöhnlich zur Erde abgeleitet. Vom Platze des Beobachters, der die Einstellung des Electrometers mit Fernrohr und Scala ablas, konnte der Contact mit der Erdleitung unterbrochen werden, sodass nun der Draht der electrischen Einwirkung der Flammengase überlassen war.

Versuch A. Wurde der Cylinder durch den einen Pol einer Batterie von 30 kleinen Leclanché-Elementen geladen, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war, und wurde der Brenner mit der Erde verbunden, so zeigte das Electrometer positive Ladung des Drahtes, wenn der Cylinder negativ geladen, negative, wenn er positiv geladen war, und zwar betrug die Ablenkung nach 30 sec. bei positiv geladenem Cylinder 209 Scalentheile, bei negativ geladenem 222 Scalentheile, je im Mittel aus sechs Versuchen.

3) Versuch B. Auf den Cylinder wurde ein Deckel von Drahtgewebe, dessen einzelne Drähte 1,13 mm voneinander entfernt waren, gelegt, mit ihm durch angelöthete Drähte und Klemmschrauben metallisch verbunden und beide



zur Erde abgeleitet, während der Brenner durch die 30 Elemente geladen wurde. Da sich jetzt zwischen Flamme und Draht der Gewebedeckel befand, so waren die aufsteigenden Gase gezwungen, durch die Maschen des Gewebes zu streichen, ehe sie den Draht treffen konnten. Dennoch lud sich dieser mit der Electricität der Flamme.

Versuch C. Wurde der mit Deckel versehene Cylinder durch die Batterie geladen, der Brenner aber mit der Erde verbunden, so zeigte sich am Draht eine Ladung, welche jener des Deckels gleichnamig, aber sehr viel schwächer als beim vorigen Versuche war.

Versuch D. Wurde der Cylinder mit dem Deckel durch die Elemente geladen, der Brenner aber isolirt, so erschien am Drahte eine starke Ladung vom Vorzeichen der Electricität auf dem Deckel.

Die folgende Tafel gibt die Ablenkungen, welche das Electrometer je in einer Minute durch die auf dem Draht angesammelte Electricität erfuhr; jede der mitgetheilten Zahlen ist das Mittel aus drei Beobachtungen. Das positive Vorzeichen vor den Zahlen bedeutet, dass positive Electricität vom Draht aufgenommen wurde, das Vorzeichen über den einzelnen Columnen ist jenes der Electricität, welche dem geladenen Theile des Apparates mitgetheilt war. Die Temperaturen wurden an Thermometern abgelesen, deren Kugeln sich in der Verlängerung der Cylinderaxe befanden, die eine auf dem Deckel liegend, die andere unmittelbar neben dem Drahte durch ein Stativ gehalten. Bei dem letzten Versuche mit ganz kleiner Flamme war diese höchstens 1 cm hoch.

	Flamme gross		Flamme mittelgross		Flamme klein	
	+	—	+	—	+	—
Versuch B . .	+438	—480	+207	—229	—	—
	+456	—	—	—256	—	—
Versuch C . .	+ 55	—102	+ 22	— 48	—	—
	—	— 64	—	—	—	—
Versuch D . .	+435	—417	+209	—234	+163	—146
	+459	—522	—	—248	+161	—
Temperatur des Drahtes	57,5°		40°		34°	
Temperatur des Deckels	65°		46°		44,5°	

4) Es könnte zweifelhaft erscheinen, ob man es bei den angeführten Versuchen mit wirklicher Aufnahme von Electricität durch den Draht oder nur mit einer Influenzwirkung jener Electricität, welche durch die Flamme in die Zimmerluft zerstreut wurde, zu thun habe. Um darüber zu entscheiden, wurden in gleicher Höhe zwei Drähte ausgespannt, der eine mitten über dem Cylinder, gerade im Zuge der Flammengase, der andere wenige Centimeter ausserhalb der verlängerten Mantelfläche des Cylinders. Eine Influenzwirkung der im Zimmer vertheilten Electricität hätte für beide Drähte ungefähr die gleiche Grösse haben müssen. Wurde nun bei abgeleitetem und oben offenem Cylinder der Brenner durch zehn Elemente geladen, so erfuhr das Electrometer, wenn mit dem ersten Draht verbunden, in 15 Sec. eine Ablenkung<sup>1)</sup> von 238 Scalentheilen, wenn mit dem zweiten verbunden, eine solche von 1,2 Scalentheilen in 60 Sec., und zwar im entgegengesetzten Sinne. Beide Zahlen sind Mittelwerthe aus je sechs Beobachtungen.

Danach liegt also in den Versuchen ein wirklicher Uebergang von Electricität aus den Gasen in den Draht vor. Diese leitenden Gase können dabei mit beträchtlichen Mengen von freier Electricität beladen sein, deren Wirkung sich in den Versuchen *A* und *B* documentirt, der letztere zeigt überdies, dass die Gase, obwohl leitend, ihre Electricität beim Durchgang durch die engen Maschen des Drahtgewebes keineswegs ganz verlieren.<sup>2)</sup> Aus Versuch *D* ist weiter zu ersehen, dass das Leitungsvermögen der Gase nicht bloß darin besteht, dass sie ihre mitgeführte freie Electricität an Conductoren abgeben, sondern dass sie auch,

1) Zwischen diesem Versuch und dem Versuch *A* liegen sechs Wochen, der Apparat war inzwischen auseinander genommen worden, es kann daher nicht befremden, dass die Ablenkungen hier beträchtlich grösser ausfallen, als nach Versuch *A* zu erwarten wäre. Schon geringe Verschiebungen des Drahtes gegen die scharf begrenzte Säule der Flammengase können grosse Aenderungen herbeiführen.

2) W. Thomson hat bereits gezeigt, dass Electricität von Gastheilchen durch enge Thürspalten mitgeführt werden kann, doch dürften bei seinen Versuchen die Gase nur noch sehr geringes Leitungsvermögen beim Durchgang durch die Spalte besessen haben. Reprint of papers, p. 231.



wie andere Leiter, im Stande sind, den Uebergang der Electricität zwischen zwei Conductoren von verschiedenem Potential zu vermitteln, nämlich zwischen Deckel und Draht. Beim Versuch *C* vereinigen sich beide Wirkungen, jene des Deckels auf den Draht ist aber stärker, als die der von den Gasen mitgeführten freien Electricität. Da die Wirkung des Deckels um so schwächer wird, je grösser die Entfernung zwischen Draht und Deckel ist, so würde bei höherer Lage des Drahtes die Wirkung der Electricität in den Gasen überwogen haben. Eine weiter unten anzuführende Beobachtungsreihe wird das bestätigen.

Die folgende Arbeit ist hauptsächlich der Frage gewidmet, ob und wie weit man auf die Electricitätsleitung innerhalb der Flammengase das Ohm'sche Gesetz anwenden darf, und wird zu dem Ergebnisse führen, dass die meisten, vielleicht alle Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz nur scheinbare sind, zum Theil dadurch bedingt, dass durch den Process der Electricitätsleitung selbst das Leitungsvermögen, und zwar dauernd geändert wird.

Im ersten Abschnitt habe ich die Differentialgleichung für die Electricitätsbewegung in den Flammgasen unter Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes aufgestellt und einige Folgerungen aus derselben gezogen, welche eine Vergleichung mit der Erfahrung zulassen. Für diejenigen Leser, welche es vorziehen sollten, sich gleich dem experimentellen Theil der Arbeit zuzuwenden, stelle ich die Ergebnisse des ersten Abschnittes hier kurz zusammen:

Es wird an einem einfachen Falle gezeigt, dass unelectrische Gase, welche unter Verminderung ihres Leitungsvermögens in einem Raume hinströmen, und zugleich parallel der Stromrichtung wirkenden electrischen Kräften ausgesetzt sind, sich mit der Electricität laden, welche auf einem in diesen Raum gebrachten Leiter unter Einwirkung derselben Kräfte angesammelt werden würde, wenn man ihn auf dem Potential erhielte, welches die Gase dort haben, wo sie unelectrisch in den Raum einströmen (§ 6).

In einem Gasstrom von constantem Leitungsvermögen ist die electrische Dichtigkeit unabhängig von der Beschaffen-



heit und dem Potential in ihm befindlicher fester Körper, solange die hydrodynamische Strömung ungeändert bleibt; wird die letztere durch neue in den Gasstrom gebrachte Körper geändert, so hat dies auch Aenderungen in der electrischen Dichtigkeit der Gase zur Folge, die als mittelbare bezeichnet werden sollen (§ 7).

Wird in einen Gasstrom an Stelle eines größeren ein feineres Drahtgewebe von gleichem Potential gebracht, so sind die electrischen Wirkungen der Gase auf die Gewebe nur um kleine Beträge verschieden, solange die hydrodynamische Strömung in beiden Fällen gleich ist für solche Punkte, deren Abstand vom Gewebe gross gegen dessen Maschenweite ist (§ 9).

Die Differentialgleichung gestattet die Superposition mehrerer Lösungen, daher muss die Wirkung, welche die Ladung irgend eines in den Gasen befindlichen Conductors auf die anderen Conductoren hat, proportional dem Potential des ersteren sein, und man kann diese Wirkung von allen anderen isoliren, wenn man die geladenen Leiter einmal positiv, dann negativ ladet und die beiden gefundenen Werthe voneinander subtrahirt (§ 10).

#### I. Differentialgleichung für die Electricitätsleitung in einem bewegten Medium von variablem Leitungsvermögen.

Folgerungen aus der Gleichung.

5) Die Vorstellung, dass die Flammengase wie ein dem Ohm'schen Gesetze unterworfenen Leiter und zugleich durch Convection freier Electricität wirken, lässt sich in Form einer Differentialgleichung für den von ihnen durchströmten Raum darstellen. Denkt man sich aus diesem Raum ein beliebiges Stück herausgeschnitten und bezeichnet mit  $dw$  ein Element der Oberfläche, mit  $g_N$  die Componente der Geschwindigkeit der Gastheilchen in Richtung der auf  $dw$  errichteten Normalen  $N$ , mit  $E$  die von der Oberfläche eingeschlossene Electricitätsmenge mit  $K$ ,  $V$ ,  $k$ , resp. das electrische Leitungsvermögen, das electrostatische Potential und die electrische Dichtigkeit im Punkte  $x, y, z$ , endlich mit  $t$  die Zeit, so muss sein:

$$(I) \quad dE = dt \left[ \int K \frac{\partial V}{\partial N} dw - \int kg_N dw \right],$$

wobei  $N$  nach der Aussenseite des Raumstückes gerechnet wird. Durch Verwandlung der beiden Oberflächenintegrale rechts und von  $(dE/dt)$  in Raumintegrale, sowie durch schliessliche Beschränkung des Raumstückes auf ein beliebiges Raumelement kommt man zu der Differentialgleichung:

$$(I_a) \quad \frac{dk}{dt} + \frac{\partial ku}{\partial x} + \frac{\partial kv}{\partial y} + \frac{\partial kw}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial V}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( K \frac{\partial V}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial V}{\partial z} \right) = 0.$$

Für den Fall stationärer Strömung, der im Folgenden allein behandelt werden wird, fällt hierin das Glied  $dK/dt$  fort.

Was die Grenzbedingungen betrifft, so mag voraus gesetzt werden, dass alle mit den Gasen in Berührung kommenden Körper Metalle seien, die sehr viel besser als jene leiten, sodass an ihrer Oberfläche  $V$  constant ist, und die durch ein Grenzflächenelement einströmende Electricitätsmenge wie bei der Berührung von Metallen und Electrolyten gleichgesetzt werden darf:

$$(II) \quad dw \cdot K \cdot \frac{\partial V}{\partial N},$$

wo  $N$  wieder vom gaserfüllten Raume nach aussen zu rechnen ist.

6) Nimmt man nun an, dass die electrischen Vorgänge auf das hydrodynamische Verhalten der Gase ohne Einfluss sind, so würden in den Gleichungen (I<sub>a</sub>) und (II)  $u, v, w, K$  als gegebene Functionen der Coordinaten zu betrachten sein. Aber der Versuch, diese Grössen so zu bestimmen, dass sie den Verhältnissen, welche bei den Versuchen wirklich vorliegen, auch nur näherungsweise entsprächen, würde, zumal für  $K$ , schwierig sein, die Auffindung einer den angenommenen Werthen von  $u, v, w, K$  entsprechenden Lösung von  $V$  vermuthlich noch schwerer. Ich werde mich daher im Folgenden auf Untersuchung ganz einfacher Fälle beschränken müssen, welche, soweit sie sich auch von der wirklichen Versuchsanordnung entfernen mögen, für eine allgemeine Vergleichung der Erfahrung mit den Ergebnissen der Differentialgleichungen wenigstens einigen Anhalt gewähren werden.

Es seien zunächst  $v = w = 0$  und  $u$  constant im ganzen Raume,  $V$  und  $K$  Functionen nur von  $x$ . Gegeben seien  $V$  und  $k$  für die Ebene  $x = 0$  und  $V$  für die Ebene  $x = h$ , endlich sei  $K = \alpha/(\beta + x)$ . Dieser Verlauf von  $K$  nähert sich für positive  $x$  insofern den wirklichen Versuchsverhältnissen, als, ein kleines positives  $\beta$  vorausgesetzt,  $K$  in der Ebene  $x = 0$  gross ist, von hier aus anfangs schnell, dann langsamer abnimmt, um im Unendlichen zu 0 zu werden. Gleichung (I<sub>a</sub>) gibt dann durch Integration nach  $x$ :

$$(1) \quad ku = K \frac{\partial V}{\partial x} + \text{const.},$$

- und wenn für  $k$  und  $K$  die Werthe eingesetzt werden und  $4\pi\alpha/u = a$ ,  $-4\pi \text{const.}/u = b$  geschrieben wird:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{a}{\beta + x} \frac{\partial V}{\partial x} = b.$$

Das allgemeine Integral dieser Gleichung ist:

$$(2) \quad V = \frac{b}{2(a+1)} (\beta + x)^2 - \frac{c}{(a-1)(\beta + x)^{a-1}} + d.$$

Soll speciell für  $x = 0$  sein:  $V = k = 0$  und für  $x = h$   $V = P$ , so ergeben sich für  $b$  und  $c$  die Gleichungen:

$$(3) \quad \begin{cases} P = \frac{c}{\beta^{a-1}} \left\{ \frac{a}{2} \left[ \left( \frac{\beta + h}{\beta} \right)^2 - 1 \right] + \frac{1}{a-1} \left[ 1 - \left( \frac{\beta}{\beta + h} \right)^{a-1} \right] \right\}; \\ \frac{b}{a+1} = \frac{ca}{\beta^{a+1}}. \end{cases}$$

Da  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $h$  positive Grössen sein sollen, auch das Glied mit dem Factor  $1/(a-1)$  stets positiv ist, so sind  $b$  und  $c$  von gleichem Vorzeichen mit  $P$ , ebenso:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{b}{a+1} \left( 1 - \frac{\beta^{a+1}}{(\beta + x)^{a+1}} \right)$$

für positive Werthe von  $x$ , d. h. in Uebereinstimmung mit der Erfahrung gibt Gleichung (I<sub>a</sub>), dass unelectrische Gase, welche unter Verminderung ihres Leitungsvermögens in einem Raume hinströmen und zugleich parallel der Stromrichtung wirkenden electricischen Kräften ausgesetzt sind, sich mit derjenigen Electricität laden, welche sich auf einem in diesen Raum gebrachten Conductor unter Einwirkung derselben Kräfte durch Influenz ansammeln würde, wenn man ihn auf



dem Potential erhalte, welches die Gase dort haben, wo sie unelectrisch in den Raum einströmen.

7. Um zu untersuchen, was sich aus der Differentialgleichung über die Entladung electricisirter leitender Gase, welche wie in Versuch *B* ein Drahtgewebe durchströmen, folgern lässt, ist es am besten, auf Gleichung (I) zurückzugehen, in welcher jetzt, da es sich um Gase im stationären Zustande handelt,  $dE = 0$  zu setzen ist. Es soll ferner vorausgesetzt werden, dass die Gase sich rotationslos bewegen. Nimmt man dann als den Raum, über dessen Oberfläche die Integrale auszudehnen sind, ein Stück ein Stromfadens, dessen beide Endflächen durch die Indices 1 und 2 unterschieden werden mögen, so hat man, da das zweite Integral nur an den Endflächen nicht verschwindet:

$$[kg_N dw]_2 - [kg_N dw]_1 \\ = \int d\tau \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right\}.$$

Rechts ist das Oberflächenintegral gleich in ein Raumintegral verwandelt. Bezeichnet  $\mu$  die Dichtigkeit der Gase, so muss des stationären Zustandes wegen  $\mu g_N dw$  für alle durch den Faden gelegten Schnitte  $dw$  den gleichen Werth  $m$  haben, sodass die linke Seite:

$$\left[ \left( \frac{k}{\mu} \right)_2 - \left( \frac{k}{\mu} \right)_1 \right] m$$

wird. Beschränkt man den Integrationsraum auf ein Fadenelement, so kommt:

$$(I_b) \quad m \cdot \frac{d}{d\tau} \left( \frac{k}{\mu} \right) = K \Delta V + \frac{\partial K}{\partial x} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial K}{\partial y} \cdot \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial K}{\partial z} \cdot \frac{\partial V}{\partial z}.$$

Falls  $K$  constant ist, lässt sich die Integration unmittelbar vollziehen, sie gibt:

$$(4) \quad \frac{k}{\mu} = \frac{k_0}{\mu_0} \cdot e^{-\int d\tau \frac{4\pi K \mu}{m}}.$$

Da rechts nur gegebene Grössen stehen, so zeigt die Formel, dass  $k$  für jeden Punkt des Stromfadens berechnet werden kann, sobald es für irgend einen Querschnitt ge-

geben ist. Von den Werthen des Potentials ist demnach die electricische Dichtigkeit ganz unabhängig.

Denkt man sich z. B., dass einem Gasstrom, der mit überall gleicher Geschwindigkeit und gleichem Leitungsvermögen in Richtung der  $x$ -Axe strömt, senkrecht zur Stromrichtung ein Drahtgewebe entgegengestellt wird, so bleibt seine Ladung hinter dem Gewebe doch dieselbe, wie die eines sonst ganz gleichen und gleich schnellen Stromes, der kein Drahtgewebe zu durchdringen hat<sup>1)</sup>, welches auch immer das Potential des Gewebes sein mag.

Einen Widerspruch mit der Erfahrung, dass aus geladenen Gasen durch Conductoren Electricität aufgenommen werden kann, enthält dies Ergebniss nicht. In der That zeigt ja Formel (4), dass die electricische Dichtigkeit in den Gasen sich auf ihrem Wege fortgesetzt vermindert. Der Betrag dieser Verminderung lässt sich nicht ändern; wohl aber dadurch, dass ein Leiter in den Gasstrom gebracht wird, die Richtung, nach der die Electricität abfließt. Stellte man z. B. in einen in der Richtung  $AC$  fließenden und positiv geladenen Gasstrom bei  $A$  und  $C$  Gewebe vom Potential 0 (Fig. 1), so würde das Potential für einen beide

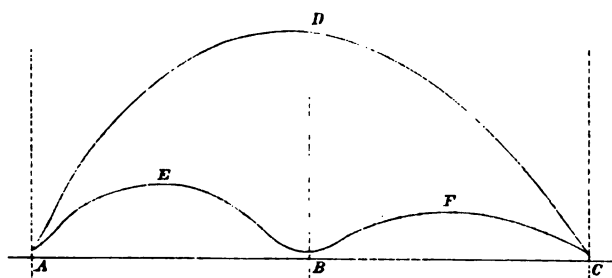


Fig. 1.

Gewebe in der Mitte einer Masche durchdringenden Stromfaden etwa den Verlauf  $ADC$  haben, würde aber bei  $B$  noch ein

1) Abgesehen ist hierbei von der geringfügigen Einschnürung der Stromfäden durch das Drahtgewebe, die sogar noch eine etwas grössere Dichtigkeit hinter dem Geflecht ergeben würde, als ohne solches an derselben Stelle vorhanden sein würde.

drittes Gewebe eingeschaltet und gleichfalls zur Erde abgeleitet, so bekäme das Potential den Verlauf  $AEBFC$ . Im ersten Falle würde die auf dem Wege von  $A$  nach  $C$  dem Gase entzogene Electricität theils nach dem Gewebe bei  $A$ , theils nach dem bei  $C$  abfließen, im zweiten Fall würde das bei  $B$  einen erheblichen Theil des Stromes aufnehmen und dafür jener durch  $A$  und  $C$  um denselben Betrag geschwächt werden.

Wie man leicht sieht, lässt der eben erläuterte Satz sich dahin verallgemeinern, dass die Beschaffenheit der in einem Gasstrom von überall gleichem Leitungsvermögen befindlichen festen Körper die electricische Dichtigkeit in demselben nicht verändert, so lange die hydrodynamische Strömung der Gase ungeändert bleibt. Es ändert beispielsweise nichts, wenn eine Gaskugel durch eine gleiche Messingkugel, ein isolirter Metalldraht durch einen gleichen, zur Erde abgeleiteten ersetzt wird. Werden dagegen neue Körper in den Gasstrom gebracht, die zu merklichen Verschiebungen der Stromfäden und zu Geschwindigkeitsänderungen Anlass geben, so ändern sie dadurch auch die Vertheilung der Electricität. Diese Wirkungsweise wird im Folgenden, weil sie keine eigentlich electricische ist, als mittelbare bezeichnet werden.

Dass in die Gase gebrachte Drahtgewebe keinen unmittelbaren Einfluss auf die Ladung der Gase haben sollen, ist eine Folgerung aus der Differentialgleichung, welche sehr gut mit dem Versuch  $B$  übereinstimmt, aus dem sich ergab, dass die durch den Deckel emporsteigenden Gase erhebliche Mengen freier Electricität behielten. Freilich waren die Gase nicht von constantem Leitungsvermögen, aber doch schon so weit von der Flamme entfernt, dass man die Aenderungen von  $K$  nur mehr als klein wird betrachten dürfen.

8. Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass nach Formel (4) für einen beliebigen Raum, in welchem Gleichung (1<sub>a</sub>) gilt,  $K$  constant ist, und die Gase sich rotationslos bewegen, die Function  $V$  eindeutig bestimmt ist, sobald ihr Werth für alle Punkte der Oberfläche und überall, wo die Gase in den Raum eintreten, deren electricische Dichtigkeit gegeben ist. Denn nach Gleichung (4) lässt sich als-



dann für jeden Punkt im Innern die Grösse  $k$  ermitteln und dadurch, sowie durch seine Werthe an der Oberfläche ist  $V$  eindeutig bestimmt.

9. Für einen geradlinigen Gasstrom von überall gleicher Geschwindigkeit,  $u$ , constantem Leitungsvermögen und so grossem Querschnitt, dass  $V$  allein als Function von  $x$  betrachtet werden darf, folgt aus Gleichung (4), dass die allgemeinste Form für  $V$  ist:

$$(5) \quad V = A \cdot e^{-ax} + Bx + C,$$

wo  $a$  von der Geschwindigkeit und dem Leitungsvermögen des Gases abhängt.

Muss ein solcher Gasstrom ein in der Ebene  $x = 0$  aufgestelltes Drahtgewebe durchdringen, so hört in der Nähe dieses Gewebes  $V$  auf, Function von  $x$  allein zu sein, für Punkte aber, deren Abstand vom Gewebe gross gegen seine Maschenweite ist, kann die Lösung (5) angewendet werden. Es möge  $P_0$  das Potential des Gewebes sein, für die Ebene  $x = a$  soll der Werth des Potentials  $V = P_a$ , für  $x = -b$ ,  $V = P_b$  und  $k = k_b$  gegeben sein. Werden die drei willkürlichen Constanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  in (5) für Punkte vor dem Gewebe so bestimmt, dass die Bedingungen:

$$x = -b \begin{cases} V = P_b; \\ k = k_b; \end{cases} \quad x = 0, \quad V = P_0,$$

erfüllt werden, so stellt diese Lösung die Werthe von  $V$  für negative  $x$  nur annähernd dar, da die dritte Bedingung den wirklichen Verhältnissen in der Nähe des Gewebes nicht genau entspricht. Eine ähnliche Annäherung ergibt sich für Punkte hinter dem Gewebe, wenn die Constanten in (5) so bestimmt werden, dass für:

$x = 0, \quad V = P_0; \quad x = a, \quad V = P_a$   
ist und für irgend eine Ebene zwischen  $x = 0$  und  $x = a$   $k$  den Werth erhält, welchen es nach Gleichung (4) haben muss.<sup>1)</sup> Aus den genäherten Werthen für  $V$  lassen sich

1) Es ist hierbei von den kleinen periodischen Schwankungen abgesehen, welche  $k$  in jeder Ebene  $yz$  hinter dem Gewebe machen wird, weil Stromfäden, welche die Maschen an verschiedenen Stellen durchdringen, verschieden stark eingeschnürt werden.



Näherungswerthe für die Stromintensitäten vor und hinter dem Geflecht ableiten,  $J_{(-)}$  und  $J_{(+)}$ , wobei  $J$  die Summe der Electricitätsmengen sein soll, welche durch die Flächeneinheit des Querschnitts durch Leitung und durch Convection bewegt werden. Dann muss sein:

$$J_{(-)} - J_{(+)}$$

die Electricitätsmenge, welche von der Oberfläche des Drahtgewebes für jede Flächeneinheit der Ebene  $x=0$  aufgenommen wird. Nun sind aber die näherungsweise Lösungen für  $V$  von der Maschenweite des Gewebes unabhängig, die wahren Lösungen<sup>1)</sup>, falls nur die Maschenweite klein gegen  $a$  und  $b$

1) Die Aufgabe, die wahre Lösung zu finden, würde, da  $k$  durch Gleichung (4) für den ganzen Raum bestimmt ist, auf folgendes Problem hinauskommen: In dem Raum ist die electricische Dichtigkeit für alle Punkte gegeben, ferner das Potential für die beiden Ebenen  $x=a$  und  $x=-b$  und für die Oberfläche des Drahtgewebes, zu finden ist der Verlauf der Function  $V$  in diesem Raume. Es ist zu bemerken, dass dies Problem, sobald einmal  $k$  für alle Punkte gefunden ist, ein einfach electrostatisches ist, das mit Gleichung (1a) nichts mehr zu thun hat. Um eine Vorstellung zu gewinnen, wie weit eine Annäherung der oben benutzten Art von der strengen Lösung dieser Aufgabe abweicht, mag die letztere für den Fall aufgestellt werden, dass  $V=0$  für das Gewebe,  $V=P_1$  für  $x=-d$ ,  $V=P_2$  für  $x=+d$ , die electricische Dichtigkeit im ganzen Raum constant ist, und dass das Gewebe ersetzt wird durch ein Gitter von Drähten, welche der  $z$ -Axe parallel sind, deren Halbmesser  $c$  ist, deren Axen in der  $yz$ -Ebene liegen und um die Strecken  $a$  voneinander entfernt sind. Die Lösung dieser Aufgabe wird ermöglicht durch die in Maxwell's a treatise on electricity § 204 gegebene Function, und nimmt die Form an:

$$V = \lambda \log \left( 1 - e^{\frac{2\pi x}{a}} \cos \frac{2\pi y}{a} + e^{\frac{4\pi x}{a}} \right) + Ax^2 + Bx + C.$$

Darin wären  $\lambda$ ,  $B$ ,  $C$  aus den gegebenen Potentialwerthen zu bestimmen,  $A$  wird durch die gegebene electricische Dichtigkeit im Raum bedingt und mag daher als gegeben betrachtet werden. Indem man annimmt, dass  $d$  gross gegen  $a$  ist, erhält man hieraus die folgenden Bedingungengleichungen:

$$P_1 = Ad^2 - Bd + C; \quad P_2 = Ad^2 + \left( B + \frac{4\pi\lambda}{a} \right) d + C$$

$$0 = 2\lambda \log \left( 2 \sin \frac{2\pi c}{a} \right) + C.$$

Daraus folgt:

$$\frac{4\pi\lambda}{a} = \frac{P_1 + P_2 - 2Ad^2}{d - \frac{a}{\pi} \log \left( 2 \sin \frac{\pi c}{a} \right)}.$$

ist, nur wenig von ihr abhängig, also wird in demselben Maasse auch die Einstromung, welche durch die Flächeneinheit des Drahtgewebes stattfindet, von dessen Maschenweite unabhängig sein.

Nun interessirt uns bei der im Text gemachten Anwendung der näherungsweisen Lösungen nur der Fehler, welcher bei der Differenz  $J_{(-)} - J_{(+)}$  begangen wird, dieser aber hängt nur ab von der Differenz der Quotienten  $\partial V / \partial x$  vor und hinter dem Gitter; die entsprechende Differenz in dem hier behandelten Falle würde sein, wenn:

$$\begin{aligned} & \frac{a}{d\pi} \log \left( 2 \sin \frac{\pi c}{a} \right) \text{ klein ist:} \\ & \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{+d} - \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{-d} = 4Ad + \frac{4\pi\lambda}{a} \\ & = 2Ad + \frac{P_1 + P_2}{d} + \left( \frac{P_1 + P_2}{d} - 2Ad \right) \frac{a}{\pi d} \log \left( 2 \sin \frac{\pi c}{a} \right). \end{aligned}$$

Die ersten beiden Glieder rechts stellen aber genau den Werth der Differenz dar, den man bei genäherter Lösung (d. h. unter Fortlassung des periodischen Gliedes und unter Annahme des Werthes  $V = 0$  für  $x = 0$ ) erhalten haben würde, das dritte Glied also den bei der Annäherung begangenen Fehler. Setzt man  $c = \frac{1}{2}a$ ,  $d = 30a$ , so wird der Factor  $a/\pi d \cdot \log(2 \sin \pi c/a)$  kleiner als 0,01, und daher die Annäherung schon eine beträchtliche, vorausgesetzt dass nicht  $[(P_1 + P_2)/d] - 2Ad$  sehr viel grösser als  $[(P_1 + P_2)/d] + 2Ad$  ist. Nun sieht man aber leicht, dass für ein Gitter mit so dünnen Drähten, wie sie eben angenommen werden mussten, um die Gültigkeitsgrenze der Formel nicht zu überschreiten, die Abweichungen der angenäherten Lösung von der wahren grösser sind, als für Gitter mit stärkeren Drähten, wie sie bei den Versuchen wirklich angewendet werden, und dass die Annäherung für ein Drahtgewebe grösser, als für ein Gitter ist.

Es mag bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass in dem angezogenen Paragraphen von Maxwell's Lehrbuch sich ein Irrthum eingeschlichen zu haben scheint. Da für grosse negative  $y$  von dem Ausdruck:

$$1 - 2e^{\frac{3\pi y}{a}} \cdot \cos \frac{2\pi x}{a} + e^{\frac{4\pi y}{a}},$$

nur das erste Glied übrig bleibt, und  $-b_2$  eine negative Grösse sein soll, wie aus dem Sinn zu entnehmen ist, wenn auch wörtlich das Gegentheil gesagt ist, so muss an der citirten Stelle die Gleichung (7) lauten:

$$V_2 = \frac{4\pi b_2}{a} \lambda_2' + C.$$

Einer analogen Aenderung bedarf Gleichung (10), und die Gleichungen (12) und (13) werden richtig, wenn überall, wo er gedruckt ist, der Factor 2 fortgelassen wird.



Ähnliche Betrachtungen könnte man auch für einen Gasstrom mit variablem Leitungsvermögen anstellen, vorausgesetzt, dass die Differentialquotienten von  $K$  nicht zu gross werden, da die Gleichungen (I<sub>b</sub>) und (4) das Mittel geben würden, aus den Werthen von  $k$  vor dem Gewebe durch Annäherung jene hinter dem Gewebe zu berechnen, und da auch hier die Unterschiede für Gewebe von verschiedener Maschenweite nur klein ausfallen könnten. Diese Betrachtungen würden sich endlich auch auf jeden beliebigen Gasstrom ausdehnen lassen, wenn nur die Gase rotationslos fliessen, indem man eine Annäherung suchte, bei der dem Drahtgewebe eine Fläche vom Potential  $P_0$  substituirt würde. Der Fall eines überall mit der constanten Geschwindigkeit  $u$  strömenden Gases sollte nur zur Vereinfachung der Vorstellungen dienen.

Also führen diese Betrachtungen zu dem Resultat, dass bei Benutzung eines Drahtgewebes als Electrode in einem Strom leitender Gase die Maschenweite auf die zur Electrode fliessende Electricitätsmenge nur einen untergeordneten Einfluss übt, so lange die hydrodynamische Strömung ungeändert bleibt, und der Abstand der sonst noch in diese tauchenden Electroden gross gegen dessen Maschenweite ist. Speciell ist auch die Menge der aus einem Strom geladener Gase aufgenommenen Electricität nicht merklich davon abhängig, ob das Gewebe gröber oder feiner ist.

10. Da Gleichung (I<sub>a</sub>) homogen in  $V$  und seinen Ableitungen ist, und auch (II), wenn man sie entwickelte, homogen werden würde, da dasselbe, wie man sich leicht überzeugen kann, auch von einer solchen Grenzfläche gilt, wo Gasmassen von verschiedenem Leitungsvermögen aneinander grenzen, so ist für Räume, in denen Gleichung (I<sub>a</sub>) gilt und nur Grenzflächen der erwähnten Art vorkommen, die Superposition von Lösungen der Function  $V$  gestattet.

Es mögen in einem Raum, der von leitenden Gasen durchströmt wird, und für den  $V$  bestimmt werden soll,  $n$  feste Leiter,  $L_1, L_2, \dots L_n$  mit den Potentialen  $c_1, c_2, \dots c_n$  enthalten sein, es mögen für den Theil  $F_1$  der Raumboberfläche, durch welchen die Gase einströmen, die Werthe von  $V$  und  $k$

gegeben sein,  $V_1$  und  $k_1$ , und für den Theil  $F_2$ , durch welchen die Gase ausströmen, die Werthe von  $V_1$ ,  $V_2$ . Sollte der Raum durch die Leiteroberflächen, die Einströmungs- und Ausströmungsfläche nicht vollständig begrenzt sein, d. h. sollten die bewegten Gase an ruhende, isolirende Luft grenzen, so ist die Oberfläche des Raumes durch passend gelegte Flächen zu ergänzen, für welche gleichfalls die Werthe des Potentials gegeben sein müssen, und die wie ein Theil der Ausströmungsfläche behandelt werden können. Definirt man die Functionen:

$$f_0, f_1, f_2$$

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$$

so, dass  $f_0$  an der ganzen Oberfläche des Raumes, und dass  $\Delta f_0 = -4\pi k_1$  in der Einströmungsfläche, dass die übrigen Functionen in der Einströmungsfläche die Dichtigkeit 0 ergeben und gleichfalls für die ganze Oberfläche verschwinden, mit der einzigen Ausnahme für jede Function, dass:

$f_1 = V_1$  für die Einströmungsfläche,

$f_2 = V_2$  für die Ausströmungsfläche,

$\varphi_v = 1$  für die Oberfläche des Leiters  $L_v$ , so ist:

$$(6) \quad V = f_0 + f_1 + f_2 + c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_v \varphi_v$$

die Lösung, welche den oben gestellten Bedingungen entspricht. Die Electricitätsmenge, welche dabei vom Leiter  $L_v$  aufgenommen wird, ist nach Gleichung (II):

$$J_v = + \int \frac{\partial V}{\partial N} dw_v,$$

wenn  $dw_v$  das Oberflächenelement des Leiters  $L_v$  darstellt. Dies Integral zerfällt, nach Gleichung (6), in eine Summe von  $n+3$  Gliedern, welche den Einfluss der verschiedenen, den electrischen Zustand des Systems bestimmenden Elemente auf den Leiter  $L_v$  gesondert darstellen. Jener Theil der in  $L_v$  eintretenden Strömung, welcher dadurch veranlasst wird, dass  $L_\mu$  auf dem Potential  $c_\mu$  erhalten wird, ist:

$$-c_\mu \int \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial N} dw_v.$$

Diese Grösse lässt sich experimentell bestimmen, indem man ausser der Grösse  $J_v$  noch die Einströmung  $J_v'$  misst, welche



unter sonst ungeänderten Bedingungen stattfindet, wenn  $I_\mu$  das Potential  $-c_\mu$  erhält. Es ist dann:

$$(7) \quad J'_v - J_v = 2 c_\mu \int \frac{\partial q_\mu}{\partial N} dv_v.$$

Die Gleichung zeigt, dass  $J'_v - J_v$  proportional dem beim Versuch angewendeten Potential von  $L_\mu$  gefunden werden muss, und gestattet daher eine experimentelle Prüfung der gemachten Voraussetzungen.

Gleichung (7) würde auch dann noch gültig bleiben, wenn in den Gasen electromotorische Kräfte ihren Sitz hätten, denn es würde dadurch nur die rechte Seite von (6) um ein neues Glied vermehrt werden.

## II. Beschreibung der Versuchsmethode.

11. Um die Vorgänge bei der Electricitätsleitung durch Flammengase messend so weit wie möglich verfolgen zu können, habe ich den folgenden Apparat benutzt, von dem Fig. 2 einen axialen Schnitt zeigt.

Eine kreisförmige, mit drei Glasfüßen versehene Messingplatte  $T$  trug in ihrem Mittelpunkt das kleine Einströmungsröhrchen eines Bunsen'schen Brenners, dem das Gas durch das Rohr  $C$  zugeführt wurde. Ueber dem Einströmungsröhrchen hielt das durch zwei Glasäulen an der Platte  $T$  befestigte Messinglineal  $D$  die Gasmischungsröhre  $B$  des Brenners, welche die Platte  $T$  und das Einströmungsröhrchen nicht berührte, sodass die Flamme aus einer vollkommen isolirten Röhre brannte. Ueber diesen Brenner

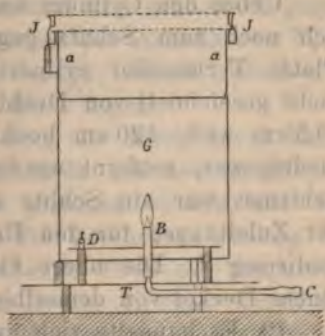


Fig. 2.

war ein kupferner Blechcylinder  $G$  von 30,5 cm Durchmesser und Höhe gestülpt, der im Folgenden kurzweg als das Gehäuse bezeichnet werden wird; er stand auf drei kurzen Glasfüßen, sodass seine Unterkante 5,1 cm über der Platte  $T$  lag. Durch passende Aufsatzstücke von je 12 cm Höhe, deren eines in

der Figur bei *aa* auf *G* ruhend dargestellt ist, konnte die Höhe des Gehäuses bis auf 1 m vermehrt werden. Auf den Cylinder konnten ferner Deckel von Drahtgewebe aufgesetzt werden (in der Fig. 2 durch punktirte Linien angedeutet), sodass die Flammengase dann durch die Maschen des Gewebes streichen mussten. Solcher Deckel besass ich anfangs vier, mit Geweben von drei verschiedenen Stärken, deren Drähte die Durchmesser 0,40, 0,36, 0,12 mm und die Abstände 1,45, 1,13, 0,30 mm voneinander hatten, die Abstände gemessen von Axe zu Axe. Mit dem Gewebe mittlerer Maschenweite waren zwei Deckel bezogen. An dem obersten Aufsatz des Cylinders *G* waren aussen drei seitliche Fortsätze befestigt, auf die mit drei Glasfüssen der Blechring *J* gestellt werden konnte, welcher dann die Oberkante von *G* von aussen her umfasste, ohne sie zu berühren, sich oben aber so weit zusammen zog, dass die vier eben erwähnten Deckel auch auf ihn passten. Ein solcher auf *J* ruhender Dekel vertrat dann die Stelle des Drahtes in den Versuchen der Einleitung, nahm aber natürlich aus der Luft viel mehr Electricität auf, als jener.

Ueber den Cylinder und alles, was er trug, wurde endlich noch zum Schutz gegen Influenz ein direct auf der Platte *T* ruhender cylindrischer Schirm *S* (in der Fig. 2 nicht gezeichnet) von Drahtgewebe mittlerer Stärke gesetzt, 39,5 cm weit, 120 cm hoch, dessen obere Hälfte, wenn *G* niedrig war, entfernt werden konnte. An der Seite dieses Schirmes war ein Schlitz angebracht zum Hindurchführen der Zuleitungen für den Brenner *B*, das Gehäuse und den Isolirring *J*. Die obere Oeffnung des Schirmes wurde mit einem Deckel von demselben Drahtgewebe geschlossen.

12. Es handelte sich nun darum, die Menge der von der Flamme ausströmenden oder von *G*, resp. *J* aufgenommenen Electricität zu messen. Das bei den Versuchen der Einleitung angewendete Verfahren würde von der Capacität der benutzten Leitersysteme abhängige Resultate gegeben haben und bringt es ausserdem mit sich, dass ein Theil des Apparats während der Beobachtung selbst sein Potential ändert. Um beides zu vermeiden, habe ich das folgende Verfahren



(Fig. 3) angewendet: Wenn z. B. die vom Brenner ausströmende Electricitätsmenge gemessen werden sollte, so wurde dieser mit dem Electrometer  $E$  und durch einen sehr grossen Widerstand  $w$  im Punkte  $C$  mit einem Rheostaten  $R$  verbunden, durch den der Strom von zwei Daniell'schen Elementen ging. Das eine Ende des Rheostatendrahtes, der in 126 Windungen auf eine Marmorwalze aufgewickelt war, wurde mit der Erde verbunden. Die Electricität musste also, um vom Brenner auszuströmen, den Weg Erde- $R$ - $w$ - $B$  durchlaufen, und da die Strömung im Widerstande  $w$  der Potentialdifferenz seiner Enden proportional war, so konnte man die Ausströmung von der Flamme durch diese messen. Wurde nun der Contact bei  $C$  so eingestellt, dass das Electrometer auf Null zeigte, so konnte die Stromstärke, sofern der Strom im Kreise von  $R$  constant und sehr stark gegen den zu messenden war, proportional der Anzahl von Windungen des Rheostaten gesetzt werden, welche zwischen  $C$  und dem zur Erde abgeleiteten Ende lagen.

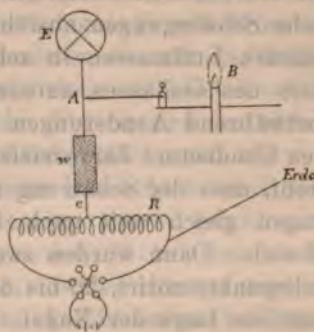


Fig. 3.

In gleicher Weise konnten auch die durch das Gehäuse oder den Isolirring mit ihren Deckeln aus den Gasen aufgenommenen Electricitätsmengen gemessen werden, aber wie man sieht, zunächst nur, wenn die Versuchsanordnung der Art war, dass der zu untersuchende Theil des Apparates das Potential 0 hatte. Wird z. B. der Brenner durch die Batterie geladen, so können wir untersuchen, wie viel Electricität von  $G$  oder  $J$  aufgenommen, aber nicht, wie viel von  $B$  abgegeben wird. Indessen auch das wird möglich, wenn die den Brenner ladende Batterie auf eine gut isolirte Unterlage gestellt und zwischen  $A$  und  $B$  (Fig. 3) eingeschaltet wird. Stellt man dann wieder den Contact  $C$  so ein, dass das Electrometer auf 0 zeigt, so hat  $B$  das Potential des freien Batteriepol, im übrigen wird die Strömung wie vor-

her durch die Potentialdifferenz zwischen  $C$  und der Erde, d. h. durch die Anzahl der Windungen gemessen.

13. Es muss gleich hier bemerkt werden, dass sich in Wirklichkeit bei den Versuchen die Nadel des Electrometers nie fest einstellte, sondern stets mehr oder weniger beträchtliche Schwingungen ausführte, weil die von der Flamme geladenen Luftmassen in sehr wechselnder Vertheilung innerhalb des Gehäuses aufstiegen und so durch ihre Influenz fortwährend Aenderungen im Potential des mit  $w$  verbundenen Conductors hervorriefen. Es wurde deshalb  $C$  so eingestellt, dass der Schätzung nach die Nadel bei ihren Schwingungen gleich weit nach beiden Seiten von der Ruhelage abwich. Dann wurden zwei bis drei Minuten lang die Umkehrpunkte notirt, 20 bis 30 an der Zahl, und aus ihnen die mittlere Lage der Nadel, daraus und aus der Empfindlichkeit des Electrometers jene Einstellung von  $C$  berechnet, bei welcher die mittlere Lage der Nadel mit ihrer Ruhelage zusammengefallen sein würde.

14. Als Widerstand  $w$  wurden Stücke von dem allgemein im Handel verbreiteten, zu Bier- und Wassergläsern verarbeiteten amerikanischen Glase benutzt, die nach Art der Franklin'schen Tafeln mit Belegungen von Zinnfolie als Electroden versehen waren. Jedes dieser Glasstücke wurde in einem durch Chlorcalcium getrockneten Raume durch Siegellackstützen gehalten. Von den zwei Drähten, welche den Strom zu den Zimmerelectroden leiteten, wurde der eine zur Verbindung mit dem Electrometer und dem zu untersuchenden Apparattheil bestimmte durch eine 13 cm lange, aussen gefirnisste Glasröhre isolirt. Die Isolirung des anderen Drahtes war weniger sorgfältig hergestellt.

Aus Glas, d. h. aus einem Electrolyten, bei dem man wahrscheinlich Polarisationserscheinungen, sicher Rückstandsbildung zu erwarten hat, einen Widerstand bilden zu wollen, der bestimmt ist, wie ein metallischer zu wirken, darauf verfiel ich erst, nachdem ich mit den sonst vorgeschlagenen Widerständen, wie sie etwa Graphitstriche auf Papier bieten, keine befriedigenden Resultate erhalten hatte.

Den experimentellen Nachweis dafür, dass die Benutzung



dieser Glaswiderstände für den vorliegenden Fall zulässig war und zu richtigen Resultaten führte, werde ich, weil er zu umfangreich ist, um an dieser Stelle erledigt zu werden, im Anhange beibringen. Hier beschränke ich mich auf die Bemerkung, dass Rückstandsbildung in den Widerständen allerdings auftritt, dass dieselbe aber schon nach zehn Minuten durchaus unmerklich wird. Da andererseits die in Frage kommenden Ströme viel zu schwach sind, als dass sie nach Verlauf dieser Zeit eine merkliche Polarisirung ausbilden könnten, so wirken die Glaswiderstände vollkommen wie metallische, wenn man nur die Vorsicht beobachtet, die Ableisungen erst einige Zeit, nachdem der Strom geschlossen worden ist, anzustellen. Es folgten deshalb bei den unten mitzutheilenden Beobachtungsreihen, soweit nicht ausdrücklich das Gegentheil gesagt ist, die einzelnen Messungen in Intervallen von zehn Minuten auf einander.

Im ganzen wurden vier derartige Widerstände benutzt, die durch  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_3$ ,  $w_4$  bezeichnet werden sollen. Der Versuch ergab:

$$w_2:w_1 = 2,28; \quad w_3:w_2 = 2,465;$$

$$w_1 = 89 \cdot 10^8 \text{ S.-E. für } 15^\circ \text{ C.}$$

Die Methoden, nach denen diese Quotienten und der absolute Widerstand von  $w_1$  bestimmt wurden, sind gleichfalls im Anhang mitgetheilt.

15. Die 30 kleinen Leclanché-Elemente, welche ich benutzte, bestanden aus U-Röhren, deren unterer Theil mit der Mischung von Braunstein und Kohle gefüllt war. In den Schenkeln befanden sich, durch Korke gehalten, der Kohlen-, resp. Zinkstab, dieser von dem Gemisch durch eine Filzscheibe getrennt, jener in dasselbe hineinragend. Die Korke hatten ausser den Löchern, welche die Zink- und Kohlenstäbe durchliessen, noch je eine enge Durchbohrung, um zu verhindern, dass bei luftdichtem Verschluss der Schenkel die Flüssigkeit infolge ungleichen Gasdruckes in beiden Schenkeln von einer Seite herausgetrieben werde. Das Effloresciren der Salmiaklösung wurde in der üblichen Weise durch reichlichen Fettüberzug an den Rändern der Röhren

und den aus der Flüssigkeit ragenden Theilen der Electroden verhindert.

Die Form von *U*-Röhren wählte ich für Gefässe, um den Strom von einem Pol des Elementes zum anderen, der bei nur zu electrostatischen Arbeiten bestimmten Batterien die Hauptursache für den Verbrauch der benutzten Materialien ist, auf ein Minimum herabzudrücken. Da aber die anfangs benutzten Glasröhren gar zu oft sprangen, so verwendete ich schliesslich Gefässe von Porzellan, welche in der hiesigen Kgl. Porzellanmanufaktur<sup>1)</sup> angefertigt wurden und behufs besserer Raumausnutzung quadratischen Querschnitt erhielten. Die Elemente waren in Gruppen von je zehn auf Spiegelglasstreifen gekittet, um sie bequemer handhaben zu können.

Das erste mal, im Juni 1879 zusammengesetzt, hielt sich die Batterie nur ein Jahr lang, weil die Zinkstäbe viel zu dünn gewählt worden waren, und sie musste daher im Herbst 1880 von neuem zusammengesetzt werden, diesmal mit Zinkstäben von 8 mm Durchmesser. Seitdem ist sie, mit Ausnahme der Ferien, ununterbrochen in Gebrauch, und zwar bei Versuchen, die sie in viel ausgiebigerer Weise in Anspruch nahmen, als es sonst bei electrostatischen Arbeiten der Fall ist, dennoch hat sich die *EK* von 42,51 D. am 31. Oct. 1880 bis auf 37,53 D. am 17. Jan. 1882 vermindert, während der Periode des stärksten Gebrauches sank sie auf 36,01 D. In dieser ganzen Zeit hat die Batterie keine andere Pflege beansprucht, als ein zweimaliges Nachfüllen von Salmiaklösung, und auch dies nur bei einzelnen Elementen.

Die electromotorische Kraft der Batterie wurde von Zeit zu Zeit in folgender Weise bestimmt: Von der ersten Zehnergruppe der Elemente wurden je zwei aufeinanderfolgende durch zwei Hülfelemente compensirt und der Rest entweder durch die Ablenkung am Electrometer oder durch weitere Compensation mit Hülfe des Rheostatenstromkreises

1) Die Gefässe sind in den neueren Preisverzeichnissen der genannten Anstalt als „*U*-Röhren für Elemente“ aufgeführt, sie sind 68 mm hoch, der Querschnitt der Röhre hat 19 mm Seite im Lichten, ihre ebene Grundfläche ist 50 mm lang, 22 mm breit.



(§ 12) bestimmt. Dann wurde jede der beiden anderen Gruppen durch die erste compensirt und die Differenz der electromotorischen Kräfte jedesmal in der schon erwähnten Weise bestimmt, eben so auch die Hülfelemente mit dem Normaldaniell verglichen. Wurde endlich noch die Empfindlichkeit des Electrometers, resp. der Werth einer Rheostatenwindung, bezogen auf das Normalelement, bestimmt, so konnte die *EK* der ganzen Batterie aus diesen neun Messungen berechnet werden.

16. Es wurde schon (§ 13) darauf hingewiesen, dass die Erscheinungen im Apparate so schwankend waren, dass nur durch minutenlanges Verfolgen der Bewegungen, welche die Electrometernadel machte, zuverlässige Mittelwerthe gewonnen werden konnten. Andere Fehlerquellen lagen darin, dass die Versuchsbedingungen nicht nur an verschiedenen Tagen und zu verschiedenen Tageszeiten sehr verschieden waren, sondern sich auch oft während einer Versuchsreihe beträchtlich änderten. Die starke Verminderung der Glaswiderstände mit steigender Temperatur, welche im Anhang nachgewiesen ist, bewirkte, dass sich die Einstellungen am Rheostaten während fast aller Versuchsreihen merklich änderten; da die Temperatur bei den Beobachtungen meistens stieg, so war die Regel, dass die Einstellungen bei Wiederholung derselben Messung immer kleinere Werthe gaben. Fast noch misslicher war die Abhängigkeit vom Druck in der Gasleitung, weil dieser noch mehr als die Temperatur von Zufälligkeiten abhing. Unter diesen Verhältnissen waren an verschiedenen Tagen erhaltene Resultate nicht vergleichbar und selbst zwei in unmittelbarer Aufeinanderfolge angestellte Messungen nicht unbedingt. Deshalb musste, wenn der Einfluss irgend einer absichtlichen Aenderung in der Versuchsanordnung mit Sicherheit festgestellt werden sollte, so verfahren werden, dass die beiden Anordnungen wiederholt und abwechselnd hergestellt wurden, um so den Einfluss der continuirlichen Aenderungen und der Zufälligkeiten zu eliminiren. In besonders wichtigen oder zweifelhaften Fällen habe ich sogar mehrere Reihen von Wiederholungen für nöthig gehalten.

17. Die Versuche zerfallen der Zeit nach, in der sie an- gestellt wurden, in mehrere Gruppen. Die erste, aus dem August 1879 wurde ausschliesslich mit dem weniger zuver- lässigen Widerstände  $w_4$  ausgeführt. Da diese Messungen somit weniger zuverlässig sind, auch das Zeitintervall von zehn Minuten zwischen je zwei Beobachtungen noch nicht ein- gehalten wurde, so werde ich nur wenige von ihnen mit- theilen und dabei die Angaben über die *EK* der Batterie fortlassen.

Die zweite Gruppe von Beobachtungen, aus dem Winter 1880/81, wurde mit den neuen Widerständen  $w_1, w_2, w_3$  an- gestellt, die Resultate sind zuverlässiger. Die Isolirung stand bei den Versuchen dieser Gruppe nicht mehr mit Glasfüssen auf den Fortsätzen des Gehäuses (§ 11), sondern hing an drei Glasstäbchen, die in dem Geflecht des Schirmes *S* durch Drahtkükchen befestigt werden konnten. Diese An- ordnung gewährte den doppelten Vorthail, dass der Abstand zwischen *J* und *G* beliebig geändert werden konnte, und dass, falls *G* geladen war, kein Uebergang von Electricität längs der Isolatoren zu befürchten war, da *S* stets zur Erde ab- geleitet blieb.

Der ursprünglich benutzte Rheostat wurde vom 31. Oct. 1881 an durch einen Stöpselrheostaten von 1000 S.-E. Wider- stand ersetzt. Die mit letzterem ermittelten Zahlen sind durch ein *E* gekennzeichnet, die mit dem Walzenrheostaten erhaltenen durch ein *W*.

Bei allen Versuchen, von denen nicht ausdrücklich das Gegentheil gesagt ist, war *G* mit einem Aufsätze, wie es in Fig. 2 dargestellt ist, versehen, und von dem Schirm *S* wurde nur die untere Hälfte verwendet.

### III. Allgemeine Uebersicht der Vorgänge im Apparat. Mittelbare Wirkung der Conductoren auf die Electricitäts- leitung.

18. Die Wiederholung der in der Einleitung erwähn- ten Versuche mit dem verbesserten Apparat bestätigte die dort mitgetheilten Ergebnisse. Beispielsweise war das Re- sultat einer Wiederholung von Versuch B folgendes:



10. August 1879.

<i>B</i> — geladen,		<i>B</i> — geladen,	
<i>G</i> — Mitteldeckel — Erde,		<i>G</i> — ohne Deckel,	
<i>J</i> — Mitteldeckel — Electrom. — $w_1$ .		<i>J</i> — Mitteldeckel — Electrom. — $w_1$ .	
<i>B</i>	<i>J</i>	<i>B</i>	<i>J</i>
$K_{30}$	+30,4 W.	$Z_{30}$	-75,3 W.
$Z_{30}$	-32,0	$K_{30}$	+75,5
$K_{30}$	+30,6	—	—
$Z_{30}$	-31,6	—	—
$K_{30}$	+28,9	—	—
$Z_{30}$	-30,9	—	—

Die Buchstaben *B*, *J*, *G*, *S* u. s. w. bedeuten bei Mittheilung der Versuchsreihen stets die im 11. Paragraphen damit bezeichneten Apparattheile. Stehen sie am Kopf einer Columnne, so geben die darunter stehenden Zahlen die Anzahl von Rheostatenwindungen, welche bei den Messungen eingeschaltet werden mussten, um das mit dem betreffenden Apparattheil verbundene Electrometer auf Null zu bringen. Diese Zahlen messen also die Einströmung durch den Apparattheil, wobei das positive Vorzeichen bedeutet, dass positive Electricität in denselben eintrat. In der mit *B* überschriebenen Columnne bedeutet  $K_{30}$ , dass der Brenner durch den Kupferpol einer Batterie von 30 Elementen geladen war.

Der zweite Theil des Versuchs zeigt, dass nach Entfernung des Deckels von *G* mehr Electricität durch *J* aufgenommen wird. Bei anderen Versuchen vermehrte ich die Anzahl der auf *G* gelegten Deckel, es gelang aber nicht, den Gasen alle Electricität zu entziehen und die Einströmung durch *J* zu unterdrücken, wie die folgenden Beobachtungsreihen zeigen:

15. August 1879.

<i>B</i> — geladen,		<i>B</i> — geladen,	
<i>G</i> — Grob — + 2 Mitteldeckel — Erde,		<i>G</i> — Grob — + Mittl- + Feindeckel — Erde,	
<i>J</i> — Feindeckel — Electrom. — $w_1$ .		<i>J</i> — Mitteldeckel — Electrom. — $w_1$ .	
<i>B</i>	<i>J</i>	<i>B</i>	<i>J</i>
30 $K_{30}$	+21,6	$Z_{30}$	-7,4
$Z_{30}$	-30,4	$K_{30}$	+8,7
$K_{30}$	+21,1	$Z_{30}$	-7,0
$Z_{30}$	-30,1	$K_{30}$	+7,9

Dies Resultat ist in vollem Einklange mit den Folgerungen des § 7.

19. Wie sich die Einströmung durch einen Deckel zu der durch zwei aufeinander folgende verhält, konnte ermittelt werden, indem auf  $J$  noch ein zweiter Deckel gelegt wurde, sodass die beiden Gewebe dann etwa um 20 mm voneinander entfernt waren. Beispielsweise führe ich die folgende Reihe an.

### 9. August 1879.

$G$  — ohne Deckel — Erde,

$J$  — 1 oder 2 Mitteldeckel — Electrometer —  $w_1$ .

$B$  — geladen —  $K_{30}$

$J$

1 Deckel +104,1

2 „ +139,9

1 „ +105,2

2 „ +114,8

1 „ + 97,2

$B$  — geladen —  $Z_{30}$

$J$

1 Deckel — 98,4

2 „ —107,4

1 „ — 84,6

2 „ —100,4

1 „ — 91,9

Danach ist die Einströmung durch zwei Deckel erheblich grösser als die durch einen.

In ganz ähnlicher Weise wird die Einströmung durch  $J$  vermehrt, wenn man den auf  $J$  ruhenden Deckel durch einen feineren ersetzt, statt ihn wie im vorigen Versuch zu verdoppeln, wobei es gleichgültig ist, ob auf  $G$  ein Deckel liegt oder nicht. Für jeden Fall mag ein Beispiel angeführt werden:

### 11. August 1879.

$G$  — ohne Deckel — Erde.

$J$  — Grob- oder Feindeckel — Electrometer —  $w_1$ .

$B$  — geladen —  $K_{30}$ ;

$J$

Grobdeckel +49,4

Feindeckel +99,3

Grobdeckel +52,3

Feindeckel +93,7

Grobdeckel +49,3

Feindeckel +87,4

$B$  — geladen —  $Z_{30}$ .

$J$

Feindeckel —101,8

Grobdeckel — 61,1

Feindeckel — 95,4

Grobdeckel — 63,2

## 13. August 1879.

 $G$  — Mitteldeckel — Erde. $J$  — Grob- oder Feindeckel — Electrometer —  $w_4$ . $B$  — geladen —  $K_{30}$ . $B$  — geladen —  $Z_{30}$ .

$J$		$J$	
Grobdeckel	+24,9	Feindeckel	-53,9
Feindeckel	48,6	Grobdeckel	26,3
Grobdeckel	22,5	Feindeckel	54,0
Feindeckel	48,6	Grobdeckel	26,8

Auch  $G$  selbst nimmt, mit einem feineren Deckel versehen, mehr Electricität auf, als durch einen gröberen.

20. Aber die Vertauschung von Deckeln verschiedenen Gewebes miteinander wirkt auch auf die Electricitätsentladung durch die Flamme selbst zurück, hier indessen so, dass desto weniger Electricität ausströmt, je feiner der Deckel auf  $G$  oder  $J$  ist. Auch durch Hinzufügen neuer Deckel wird die Ausströmung vermindert. Von vielen bezüglichen Versuchen mögen hier zwei eine Stelle finden:

## 11. August 1879.

 $G$  — mit Grob- oder Feindeckel — geladen. $B$  — Electrometer —  $w_4$ .

$G - K_3$	$B$	$G - Z_3$	$B$
Grobdeckel	+123,3	Grobdeckel	-89,2
Feindeckel	81,6	Feindeckel	60,4
Grobdeckel	123,6	Grobdeckel	88,0
Feindeckel	82,9	Feindeckel	59,2
Grobdeckel	124,6	Grobdeckel	88,2
Feindeckel	81,3	Feindeckel	80,1

## 12. August 1879.

 $B$  — Electrometer —  $w_4$ . $G$  — Grobdeckel — geladen. $J$  — Feindeckel oder ohne Deckel.

$G - K_3$	$B$	$G - Z_3$	$B$
$J$		$J$	
Kein Deckel	+117,7	Feindeckel	-66,7
Feindeckel	90,5	Kein Deckel	86,0
Kein Deckel	118,9	Feindeckel	66,1
Feindeckel	87,9	Kein Deckel	84,7

Im Anschluss an den zweiten dieser Versuche wurde noch besonders constatirt, dass der Deckel auf  $G$  völlig aus-

reichte, um Influenzwirkungen eines auf  $J$  gelegten und geladenen Deckels von der Flamme abzuhalten. Als nämlich auf das zur Erde abgeleitete Gehäuse  $G$  der Grobdeckel gelegt und  $B$  mit dem Electrometer verbunden wurde, zeigte sich, dass die Ladung des Deckels auf  $J$  durch 30 Elemente die Nadel nur um zwei Scalentheile aus der Lage ablenkte, welche sie einnahm, wenn  $J$  zur Erde abgeleitet war. Diese Einwirkung ist aber bei Strommessungen mit dem Widerstande  $w_4$  überhaupt nicht mehr wahrnehmbar.

21. Die Wirkungen, welche Deckel verschiedenen Gewebes nach den mitgetheilten Versuchen auf das electricische Verhalten der Flammengase äussern, können, wenn anders die Gleichungen (I<sub>a</sub>) und II richtig sind, keine direct electricischen, sondern müssen mittelbare, in dem im § 7 festgesetzten Sinne sein. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkte zunächst den Einfluss der Deckel auf die Entladung durch die Flamme, so lassen sich sämmtliche Beobachtungen dahin zusammenfassen, dass alles, was das Aufsteigen der Flammengase erschwert, die Entladung vermindert. Es ist leicht einzusehen, worin das seinen Grund hat: Wenn die Gase an dem feineren Gewebe mehr Widerstand als an dem gröberen finden und deshalb unter jenem länger und in grösseren Mengen zurückgehalten werden, so wird die der Ladung des Deckels entgegengesetzte Electricität der Gase auch in höherem Maasse der directen Influenz des Gehäuses und Deckels auf die Flamme entgegen wirken, und daraus folgt, dass weniger Electricität entladen wird. Dass wirklich in Uebereinstimmung mit dieser Erklärung die electricisirten Flammengase unter dem feinmaschigen Deckel sich stärker stauen und daher auch mehr gegen den Gehäusecylinder gedrängt werden, zeigt die folgende Beobachtungsreihe, bei welcher sowohl die Ausströmung durch  $B$ , als auch die zugehörige Electricitätsaufnahme durch  $G$  und  $J$  gemessen wurde, unter gleichzeitiger Anwendung der Widerstände  $w_1$  und  $w_2$ . Die in Windungen des Rheostaten gefundenen Stromintensitäten sind alle auf denselben Widerstand,  $w_2$ , umgerechnet, und es werden solche auf  $w_2$  bezogenen Zahlen im Folgenden überall unter der Bezeichnung  $i_B, i_G, i_J$



aufgeführt werden, je nachdem sie sich auf den Apparattheil  $B$ ,  $G$  oder  $J$  beziehen.

27. December 1880.

$B$  — geladen —  $K_{20}$  —  $w_1$ ;

$G$  — ohne Deckel —  $w_2$  — Potential 0;

$J$  — Grob- oder Feindeckel —  $w_2$  — Potential 0;

$K_{20} = 1775$  W.

$J$ — Grobdeckel;			$J$ — Feindeckel;		
$i_B$	$G$	$J$	$i_B$	$G$	$J$
-258,8	—	—	-212,5	—	—
—	+10,8	—	—	+18,5	—
—	—	+44,3	—	—	+71,8
-257,9	—	—	-203,9	—	—
—	—	+43,5	—	—	+68,2
—	+11,3	—	—	+18,0	—
-254,9	—	—	-200,7	—	—

Wurde endlich  $J$  entfernt und der Feindeckel direct auf  $G$  gelegt, so ergab sich  $i_b = 178,1$ ;  $G = 101,3$ .

Zunächst äussert sich hier die schon bekannte Wirkung auf die Ausströmung durch die Flamme, ausserdem aber zeigt sich, dass, wenn auf  $J$  der grobe durch den feinen Deckel ersetzt wird, nicht nur die Electricitätsaufnahme durch  $J$ , sondern auch jene durch  $G$  gesteigert wird, offenbar weil jetzt die Flammengase, denen das Aufsteigen erschwert ist, stärker nach der Seite gegen  $G$  hingedrängt werden. Und doch äussert hier der Austausch der Deckel nur einen Theil jener Wirkung, welchen er gehabt haben würde, wenn die Deckel direct auf  $G$  gelegen hätten, weil ein Theil der Flammengase zwischen  $G$  und  $J$  hindurch ungehindert entweichen konnte. Dass sie wirklich von diesem Wege ausgiebigen Gebrauch gemacht haben, zeigen die Zahlen, welche noch erhalten wurden, als der Deckel direct auf  $G$  lag. Da er hierdurch der Flamme näher gekommen war, würde er sie stärker influenzirt und dadurch die Entladung gesteigert haben, wenn nicht gleichzeitig durch Versperrung des bequemen Weges zwischen  $J$  und  $G$  die Gase länger unter dem Deckel wären festgehalten worden, sodass durch die Influenz ihrer freien Electricität die Ausströmung sogar um 10% herabgedrückt erscheint.

Ich lasse noch eine zweite Beobachtungsreihe folgen, welche einen ähnlichen Verlauf der Erscheinungen zeigt.

28. December 1880.

$B$  — geladen —  $K_{10}$  —  $\kappa_1$  :

$G$  — Grobdeckel —  $\kappa_2$  — Potential 0;

$J$  — Mittel- oder Feindeckel —  $\kappa_3$  — Potential 0;

$K_{10} = 1785 \text{ W}$

$J$ — Mitteldeckel;			$J$ — Feindeckel;		
$i_B$	$G$	$J$	$i_B$	$G$	$J$
-262,2	—	—	-247,0	—	—
—	+62,1	—	—	+63,4	—
—	—	+28,0	—	—	+45,6
-255,6	—	—	-232,8	—	—
—	—	+28,6	—	—	+42,7
—	+56,3	—	—	+72,8	—
-256,1	—	—	-221,0	—	—

Da hier der freie Deckel nicht mehr mit dem groben, sondern mit einem der mittleren vertauscht wurde, und da ausserdem vor diesen, direct auf  $G$  liegend, der grobe Deckel sich den Gasen entgegenstellte, so liess sich von vorn herein nur eine geringfügige Wirkung erwarten, dem Sinne nach ist sie aber dieselbe wie vorher, auch hier zeigt sich eine stärkere Electricitätsaufnahme durch  $G$ , wenn  $J$  den feineren Deckel trägt.

22. Die letzten Versuche weisen schon darauf hin, wie durch die stärkere Aufstauung der Flammengase die gesteigerte Electricitätsaufnahme für ein feineres Gewebe zu erklären sein wird.

Der vermehrte Widerstand, welchen die Gase finden, wird sich dabei nach drei Richtungen fühlbar machen: Die bedeutenderen Electricitätsmengen, welche unter dem Gewebe aufgehäuft werden, und welche den Potentialverlauf zwischen  $B$  und  $G$  so verschoben, dass die Flamme weniger Electricität entlud, haben nach der Seite von  $G$  hin die entgegengesetzte Wirkung, sie vergrössern an der ihnen zugewendeten Oberfläche von  $G$  die absoluten Werthe von  $\partial V / \partial N$  und würden dadurch bei gleichem Leitungsvermögen der anliegenden Luftschichten stärkere Einströmung bewirken. Aber das Leitungsvermögen für einen bestimmten Punkt des Deckels wird durch die Ausbreitung der Gase gleich-

falls geändert: Können sie leicht aufsteigen, so treffen sie mehr nur die centralen Theile des Deckels, bei erhöhter Reibung treten die Gase auch an die peripherischen Theile, und es tritt daher für deren Umgebung eine bedeutende Steigerung des Leitungsvermögens ein. Die beiden bisher erwähnten Punkte bedingen ein Anwachsen der Electricitätsaufnahme durch das Gewebe. Da aber die Gase, sofern sie gezwungen werden, sich mehr auszubreiten, offenbar auch langsamer aufsteigen und daher den Deckel später erreichen werden, und da ihr Leitungsvermögen um so geringer wird, je länger die Zeit ist, die seit ihrer Bildung in der Flamme verstrichen ist, so werden die Gase, welche die centralen Theile des Deckels treffen, dort offenbar bei verzögertem Aufsteigen geringeres Leitungsvermögen haben. Dieser dritte Umstand wirkt den zwei zuvor erwähnten entgegen, und aus dem Zusammenhalten von allen dreien ist zu entnehmen, dass die Steigerung der Electricitätsaufnahme sich besonders auf die peripherischen Theile der Gewebe erstreckt, dass sie am deutlichsten wird, wenn, ehe das Aufsteigen der Gase erschwert wurde, die peripherischen Theile von ihnen noch wenig getroffen waren, dass aber auf die centralen Theile verzögertes Aufsteigen der Gase dahin wirken kann, durch Verminderung des Leitungsvermögens ein Sinken der Electricitätsaufnahme herbeizuführen.

23. Da sich hier verschiedene Einflüsse in entgegengesetztem Sinne geltend machen, so schien es wünschenswerth, möglichst durch den Versuch zu entscheiden, ob es wirklich derartige Gasauftauungen sind, welche die gesteigerte Wirksamkeit feinerer Gewebe bedingen. Zu dem Ende wurde in der Mitte des Deckels von *G* ein kreisförmiges Loch von 83 mm Durchmesser gemacht, in welches, von Glasstäben getragen, ein Hilfsdeckelchen *J'* von 78 mm Durchmesser so gehängt wurde, dass es möglichst genau an die Stelle des fortgeschnittenen Theiles kam.

Mit dieser Vorrichtung liess sich zunächst zeigen, dass es bei einem Deckel von Mittelgeflecht vorzugsweise die centralen, jetzt durch das Deckelchen *J'* vertretenen Theile sind, welche bei der Electricitätsleitung in Betracht kommen.

Es brauchten nämlich nur die Electricitätsmengen, welche bei geladenem Brenner durch das Deckelchen  $J'$  und durch den Rest des Deckels auf  $J$  aufgenommen wurden, mit den von beiden Geweben bedeckten Flächen verglichen zu werden:

24. Mai 1881.

$B$  — geladen;  
 $G$  — ohne Deckel — Erde;  
 $J$  — Mitteldeckel mit Loch. —  $w_3$ ;  
 $J'$  — vom gleichen Gewebe —  $w_3$ ;

$K_{30} = 2809 \text{ W.}$			
$B$ — geladen durch $K_{30}$ ;		$B$ — geladen durch $Z_{30}$ ;	
$J$	$i_y$	$J$	$i_y$
+44,9	—	—49,9	—
—	+10,8	—	—13,4
42,9	—	49,3	—
—	9,7	—	13,2
41,1	—	53,4	—

Der mittlere Werth von  $i_y:J$  ist 0,252 (bei einer anderen, etwas modificirten Versuchsreihe war er 0,307) während sich die Oberflächen der beiden Gewebestücke verhielten wie 0,0724:1.  $J'$  ist also im Verhältniss zu seiner Oberfläche viel stärker bei der Leitung theilhaftig.

Es wurde im vorigen Paragraphen der Schluss gezogen, dass bei Ersetzung eines gröberen Gewebes durch ein feineres die Electricitätsaufnahme für die centralen Theile viel weniger gesteigert werden würde, als für die peripherischen, ja dass für jene sogar eine Verminderung eintreten könnte. Der Versuch bestätigte das; als in ein Loch, des groben, auf  $G$  liegenden, Deckels abwechselnd zwei Deckelchen  $J'$  von mittlerem und feinem Gewebe gehängt wurden, ergaben sich für diese die folgenden Einströmungen:

22. Mai 1881.

$G$  — Grobdeckel mit Loch — Erde;  
 $J'$  — von Mittel- oder Feingewebe —  $w_3$ ;

$K_{30} = 2638 \text{ W.}$			
$B$ — geladen — $K_{30}$ ;		$B$ — geladen — $Z_{30}$ ;	
$J'$		$J'$	
Mittelgewebe	+81,7	Mittelgewebe	—81,5
Feingewebe	76,5	Feingewebe	79,6
Mittelgewebe	75,6	Mittelgewebe	89,0
Feingewebe	81,0	Feingewebe	75,3
Mittelgewebe	72,0	Mittelgewebe	83,6



Wenn man jede dieser Messungen mit dem Mittel der beiden unmittelbar benachbarten combinirt, so zeigt sich in der That im Mittel aus allen Werthen eine etwa um 3% stärkere Electricitätsaufnahme durch das gröbere Deckelchen.

Dass durch den vermehrten Widerstand, welchen die Gase an feinerem Gewebe in der centralen Oeffnung des groben Deckels finden, die electricische Einströmung für die übrig gebliebenen peripherischen Theile vermehrt wird, zeigt ein Versuch vom 21. Nov. 1881, der im § 38 in anderem Zusammenhang mitgetheilt werden wird.

24. Uebrigens findet sich die stärkere Electricitätsaufnahme durch feinere Deckel nicht nur in den bis jetzt ausschliesslich behandelten Fällen, wo *B* geladen wird, und die Gase stark electricisirt durch den Deckel strömen. Auch wenn *B* isolirt und der Electricitätsübergang zwischen zwei nacheinander von den Gasen durchströmten Deckeln untersucht wird, die verschiedenes Potential haben, zeigt sich die stärkere Wirksamkeit feinerer Gewebe:

1. Januar 1881.

*B* — isolirt;

*G* — Grob- oder Feindeckel — geladen —  $K_{20}$  —  $w_z$ ;

*J* — Mitteldeckel —  $w_g$  — Potential 0;

$K_{20} = 1706$ .

*G* — Grobdeckel;

*G* — Feindeckel;

*G* — Grobdeckel.

*G*

*J*

*G*

*J*

*G*

*J*

+44,7

+38,4

+64,0

+25,6

+39,7

+31,0

43,2

39,6

62,3

23,5

Da hier die Gase ungeladen an den auf *G* liegenden Deckel gelangen, so wird eine Ausbreitung derselben keine Aenderungen im Verlauf des Potentials herbeiführen und nur in sofern die Electricitätsleitung durch den unteren Deckel fördern können, als sie seine peripherischen Theile mit besser leitenden Gasen umgibt. Aber dies genügt, um den Ausschlag zu Gunsten des feineren Gewebes zu geben, obgleich die Gase jedenfalls im Mittel später und schlechter leitend durch dieses treten werden, als durch ein gröberes.



Dass sie wirklich in gleicher Höhe über dem Deckel von *G* schlechter leiten, wenn dieser sie schwerer durchlässt, zeigt sich in der Beobachtungsreihe dadurch, dass *J* kleiner ausfällt, wenn *G* den feinen Deckel trägt.

Die folgende Reihe bestätigt dies:

2. Januar 1881.

*B* — isolirt;

*G* — Grob- oder Feindeckel — geladen —  $K_{20}$ ;

*J* — Mitteldeckel —  $w_3$ ;

$K_{20} = 1730$ .

<i>G</i>	<i>J</i>	<i>G</i>	<i>J</i>
Grobdeckel + 104,4		Grobdeckel + 104,4	
Feindeckel 52,8		Feindeckel 58,9	

Hierzu ist noch zu bemerken, dass die Temperatur eines auf dem Deckel von *J* liegenden Thermometers  $58,5^\circ$  betrug, wenn der feine,  $51^\circ$ , wenn der grobe Deckel auf *G* lag; ähnliche Temperaturunterschiede waren bei der Reihe vom 1. Jan. 1881 constatirt worden. Sie erklären sich dadurch, dass der gröbere Deckel als besserer Wärmeleiter im Stande war, die Gase stärker abzukühlen. Dass die Gase in dem Fall, wo sie wärmer nach *J* gelangen, schlechter leiten, ist deshalb interessant, weil es zeigt, dass ein directer Zusammenhang zwischen Temperatur und Leitungsvermögen hier nicht besteht, ein Punkt, auf den noch ausführlicher zurückzukommen sein wird.

Dass in den beiden letzten Versuchen dieselbe Aufstauung der Flammengase, welche für *G* die Electricitätsaufnahme vermehrt, sie für *J* vermindert, hat nichts Auffallendes, wenn man bedenkt, dass die Gase unter dem zweiten Deckel, den sie auf ihrem Wege treffen, stets viel gleichmässiger als unter dem ersten vertheilt sein werden, und dass also die peripherischen Theile des oberen Deckels, auch wenn der untere von grobem Geflecht ist, schon in erheblichem Grade bei der Leitung betheiligte sind, eine weitere Ausbreitung der Gase also nicht mehr von so grosser Wirkung sein kann, wie bei dem unteren Deckel.

25. Der Umstand, dass die Gase, wenn sie durch mehrere Deckel aufsteigen müssen, sich unter jedem folgenden mehr

ausbreiten, und daher am Rande der höher liegende Deckel von besser leitenden Gasen umgeben sein kann als der tiefere, führt unter geeigneten Umständen zu der überraschenden Erscheinung, dass von zwei einander parallel gegenübergestellten Deckeln verschiedenen Potentials der obere an einen nicht electrischen Gasstrom mehr Electricität als der untere abgibt. Am stärksten wird der Unterschied zu Gunsten des oberen Deckels, wenn die beiden Gewebe etwa 10 bis 20 mm von einander entfernt sind und nicht zu nahe über der Flamme liegen. Von drei Versuchsreihen, welche hierüber angestellt wurden und die übereinstimmende Resultate ergaben, mag hier die dritte als Beispiel einen Platz finden:

14. Mai 1881.

$G$  mit 3 Aufsätzen — Mitteldeckel —  $w_3$  — geladen;

$J$  — Mitteldeckel —  $w_3$ ;

$B$  — isolirt;

$K_3 = 374 \text{ W}$ ;  $K_{10} = 1234 \text{ W}$ ;

Abstand der Gewebe von einander 8 mm.

$G-Z_3$ $G$	$J$	$J:G$	$G-K_3$ $G$	$J$	$J:G$
	-119,5	2,37		+90,7	1,91
+46,4	100,2	18	-46,8	87,9	89
45,6	96,7	16	46,1	89,7	93

$G = K_{10}$ , Abstand der Gewebe von einander 21 mm.

$G$	$J$	$J:G$
-33,9	+53,6	1,63
	56,7	

Zwischen der angeführten und der vorausgehenden Versuchsreihe wurden die beiden Deckel mit einander vertauscht, um zu controliren, ob nicht etwa der stärker electrische Strom durch den oberen Deckel in einer zufälligen Oberflächenverschiedenheit der Gewebe seinen Grund habe. Die Erscheinungen waren aber in beiden Fällen die gleichen.

Auch als das Gehäuse durch einen conischen Aufsatz oben bis auf 100 mm verengert und auf die Oeffnung ein Paar von passenden Deckelchen gesetzt wurde, deren oberes durch Glasstäbe fest mit dem unteren verbunden war und

von ihm getragen wurde<sup>1)</sup> blieben die Erscheinungen dem Sinne nach dieselben. Es genügt daher aus einer grösseren Beobachtungsreihe nur die Quotienten  $J:G$  mitzuthellen.

29. Mai 1881.

$B$  — isolirt;

$G$  mit conischem Aufsatz — Mitteldeckelchen —  $w_3$ ;

$J$  — Mitteldeckelchen —  $w_3$ .

		$G$ — 5 Elemente	$G$ — 30 Elemente
Abstand der Gewebe	4 mm	1,80	[1,05]
	1,5 mm	1,51	0,87
	5,5 mm	—	1,25

Die Zahl 1,05 ist eingeklammert, weil für sie nur Messungen mit negativer Ladung von  $G$  zu Grunde liegen; alle anderen Zahlen sind das Mittel aus den Quotienten für positiv geladenes und negativ geladenes  $G$ .

Wenn die Deckelchen einander gar zu nahe kommen, so kann die Ausbreitung der Gase zwischen beiden nicht sehr beträchtlich zunehmen, und das Ueberwiegen von  $J$  muss daher geringer werden, wie es die Zahlen bei dem Deckelabstand von 1,5 mm zeigen. Dass aber  $J$  bei so kleinen Deckelchen, wie diesen, die doch gewiss auch noch am Rande von den Gasen getroffen werden, überhaupt noch grösser als  $G$  ausfällt, weist darauf hin, dass die Gase am Rande schlechter als jene in der Mitte leiten. Dies ist auch aus anderen Gründen wahrscheinlich, denn die Gase am Rande dürften langsamer aufsteigen und stärker mit indifferenter atmosphärischer Luft gemischt sein, als jene in der Axe des Stromes. Sind aber die Gase im Innern besser leitend, so wird man bei hinreichend starkem Auseinanderweichen der Stromlinien auf derselben Verticalen in höher gelegenen Punkten besseres Leitungsvermögen treffen, wie es zur Erklärung der Versuchsergebnisse nöthig ist. Da die Gase in der Mitte und am Rande desto weniger verschieden sind, je mehr Widerstand sie an den Deckeln finden, so war der Ueberschuss zu Gunsten des oberen Deckelchens viel geringer,

1) Auch zwei grosse Deckel sind bei den Versuchen zuweilen in ähnlicher Weise verbunden worden. Diese Anordnung wird in der Folge als „Deckelpaar“ bezeichnet werden, im Gegensatz zu jener, wo der obere durch den Isolirring getragen wird.



wenn sie von feineren Geweben hergestellt wurden. Eine bezügliche Versuchsreihe gab für  $J:G$  den Werth 1,02 im Mittel aus allen Messungen.

26. Wenn bei den mitgetheilten Versuchen den unelectrischen Gasen durch  $G$  und  $J$  ungleiche Electricitätsmengen mitgetheilt werden, so müssen sie offenbar über  $J$  electricisch sein, und zwar wird bei der geschilderten Sachlage ihre Ladung jener von  $G$  entgegengesetzt sein müssen. Der Versuch bestätigte das. Wurde nämlich bei der zum Versuch vom 14. Mai 1881 benutzten Anordnung über  $J$  ein kleines, gegen Influenz geschütztes Deckelchen, das mit dem Electrometer verbunden war, den Gasen ausgesetzt, so lud es sich negativ bei positivem Potential von  $G$  und umgekehrt. Die Ablenkungen, welche am Electrometer auf diese Weise erzeugt werden konnten, schwankten zwischen 9 und 20 Scalentheilen. Nur wenn  $G$  mit allen 30 Elementen geladen wurde, kam es vor, dass das Probedeckelchen sich gleichnamig lud, wenn es gerade über der Mitte von  $J$  stand. Diese Erscheinung hängt mit den Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze zusammen, welche später zu erörtern sein werden.

27. Aehnliche Verhältnisse, wie die, welche in dem Raum zwischen  $G$  und  $J$  herrschen und die besprochenen Erscheinungen hervorbringen, kann man auch auf andere Weise herstellen und dann untersuchen, ob die nämlichen electricen Wirkungen eintreten. Wenn z. B. Flammengase zwischen zwei parallelen, schräg gestellten ebenen Platten hinströmten, würden sie ihren Weg hauptsächlich längs der oberen nehmen, und diese würde daher von den besser leitenden Gasen umgeben sein. Diesen Fall suchte ich zu verwirklichen, indem ich die Flammengase durch einen um etwa  $45^\circ$  gegen die Verticale geneigten Kanal  $CC$  (Fig. 4) von flachem, rechteckigem Querschnitt leitete, dessen untere Seite  $U$  aber mit der oberen  $O$  nicht direct in Berührung stand, sondern durch Glasstäbe verbunden war, wie es (Fig. 4<sub>a</sub>) darstellt. Fig. 4, ein Längsschnitt, zeigt die untere Seite  $U$  so weit von der oberen entfernt, dass man zwischen beiden hindurch die sie verbindenden Glasstäbe sehen kann.

Dem Kanal wurden die Gase durch eine Art von Rauchfang *R* zugeführt, der ihnen den Durchtritt nur unmittelbar unter der oberen Seite des Kanals durch einen circa 6 mm breiten Schlitz gestattete. Um die Gase bis zu ihrem Ein-



Fig. 4.



Fig. 4a.

tritt in den Kanal möglichst unelectrisch zu erhalten, wurden sie von dem isolirten Brenner durch ein isolirtes Rohr nach *R* geleitet.

Ich habe mich darauf beschränkt zu constatiren, dass die Ladung der durch den Apparat geleiteten Gase jener von *U* entgegengesetzt war, wenn dieses mit der Batterie verbunden und *O* zur Erde abgeleitet war, so lange nur die Entfernung zwischen *O* und *U* nicht zu klein wurde.

Als in die obere Seite des Kanals ein Loch von 155 mm Länge und 90 mm Breite geschnitten und durch ein Drahtgewebe wieder verschlossen wurde, zeigte sich, dass für die nun auch hier entweichenden Gase dasselbe galt, wie für die durch den Apparat gegangenen. So erfuhr beispielsweise das mit dem Probedeckelchen verbundene Electrometer die folgenden Ablenkungen in je zwei Minuten, wenn der Abstand zwischen *O* und *U* 15,5 mm betrug:

	$U - K_{30};$	$U - Z_{30}$
Deckelchen über dem Gewebe,	- 5,7	+ 11,0
„ über der Mündung;	- 21,1	+ 10,7

Die Zahlen sind Mittelwerthe aus je 3 Ablesungen.

Für grössere Abstände zwischen *O* und *U* waren die Ablenkungen viel grösser, für kleinere erfolgte zuletzt ein Vorzeichenwechsel: z. B. ergaben sich die folgenden Ablenkungen, als *U* so nahe wie möglich (8 mm) an *O* herangeschoben war:



	$U - K_{30};$	$U - Z_{30}$
Deckelchen über der Mündung,	+14,2	-22,6
„ über dem Gewebe;	+ 3,9	- 4,5

Es liess sich durch einen dicht unter  $U$  isolirt aufgestellten und mit dem Electrometer verbundenen Draht nachweisen, dass die Flammengase bei diesem letzten Versuch nicht mehr allein den Weg zwischen  $O$  und  $U$  benutzten, sondern auch unterhalb  $U$  hinströmten.

28. Schon in der Einleitung, bei Besprechung des Versuches  $C$  wurde bemerkt, dass sich dort der Draht deshalb mit dem Gehäuse gleichnamig lud, weil die directe Einwirkung des Gehäusedeckels stärker war, als jene der entgegengesetzt geladenen Gase. Je höher über dem Deckel der Draht ausgespannt wird, desto geringer wird der Einfluss von  $G$ , desto grösser jener der freien Electricität in den Flammengasen, der Draht würde sich daher in grösserer Entfernung vom Gehäusedeckel im Sinne der freien ihn umgebenden Electricität geladen haben. Experimentell wird dies durch die folgende Beobachtungsreihe bestätigt, in der die Electricitätsaufnahme durch  $J$  für verschiedene Höhen über dem geladenen Gehäuse bei zur Erde abgeleitetem Brenner gemessen wurde.

31. December 1880.

$B$  — Erde;

$G$  — Grobdeckel — 20 K;

$J$  — Feindeckel —  $w_3$ ;

$h$	$J$	$h$	$J$
53 cm	-43,1	10,4 cm	- 75,6
34	56,2	7,4	- 39,8
25	82,6	3,5	+110,4
12,7	87,7		

$h$  bedeutet die Höhendifferenz zwischen den zwei Deckeln. Während also bei einem Abstand von 3,5 cm der Einfluss von  $G$  noch bedeutend überwiegt, strömt schon bei 7,4 cm die Electricität der Gase durch  $J$  ab. Mit wachsender Entfernung von  $G$  nimmt dann die Strömung in diesem Sinne solange zu, bis sich die Verminderung des Leitungsvermögens, welche in höheren Lagen eintritt, fühlbar macht und die Strömung wieder herabdrückt.

29. Alle bisher mitgetheilten Messungen hatten nur den Zweck, die im Apparat auftretenden Strömungen untereinander zu vergleichen. Ueber deren absolute Grösse geben sie keinen Aufschluss, weil die Temperaturen der Widerstände nicht bestimmt wurden. Um wenigstens für einen genau definirten Fall die Intensität der Ausströmung durch die Flamme mit der überhaupt erreichbaren Schärfe festzustellen, wurde  $G$  ganz entfernt. Die Flamme war nun nur von dem mit Deckel versehenen Schirme  $S$  umgeben, sie blieb also sichtbar, und ihre Höhe konnte bestimmt werden. Die obere Kante der Brenneröhre war 9,44 cm vom Gewebe des Deckels entfernt.  $B$  wurde zur Erde abgeleitet, der Schirm  $S$  sammt der Messingplatte  $T$ , auf der er stand, durch 15 Elemente geladen. An der Flamme wurde die Höhe des Conus und ihre Gesamthöhe gemessen, für letztere gebe ich das Mittel aus den Grenzlagen, zwischen denen die Spitze auf- und abschwankte. Es liegt in der Sache, dass die Gesamthöhe unsicher ist, bei der Höhe des Conus dürfte der Fehler nicht 0,5 mm überschreiten. Die Flammenhöhe von 60 bis 63 mm ist die grösste, welche der Brenner bei ganz ungehemmtem Gaszufluss überhaupt gestattete.

12. Januar 1881.

$B$  — Electrometer —  $w_1$ ;

$G$  — geladen — 15 Elemente;

$K_{15} = 1532 \text{ W}$ ;

1 Daniell = 84,0 W.

H ö h e		$B$	$t$	$w_1$	
d. Conus	d. Flamme			in $S2 \cdot 10^8$	in $\frac{D}{S2} \cdot 10^{-9}$
27 mm	60 mm	$\begin{cases} -122,6 \\ +141,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 15,3^0 \\ 15,4 \end{cases}$	$\begin{cases} 86 \\ 85 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,170 \\ 197 \end{cases} \left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} 0,184$
10 "	19 "	$\begin{cases} +77,6 \\ -73,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 15,6 \\ 15,7 \end{cases}$	$\begin{cases} 83 \\ 82 \end{cases}$	$\begin{cases} 111 \\ 106 \end{cases} \left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} 0,109$
29 "	63 "	$\begin{cases} -126,1 \\ +135,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 15,9 \\ 16,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 80 \\ 78 \end{cases}$	$\begin{cases} 183 \\ 206 \end{cases} \left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} 0,197$
19 "	40 "	$\begin{cases} +106,6 \\ -92,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 16,2 \\ 16,3 \end{cases}$	$\begin{cases} 77 \\ 76 \end{cases}$	$\begin{cases} 165 \\ 144 \end{cases} \left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} 0,154$

Unter der Ueberschrift  $t$  findet man die Temperaturen des Widerstandes  $w_1$ , in der folgenden Columne die daraus

mit Hülfe der im Anhang gegebenen Zahlen berechneten Werthe von  $w_1$ , die letzte Columnne gibt die Intensitäten der Ausströmung in Einheiten des Stromes, den 1 Dan. in einer Siemenseinheit erzeugen würde. Endlich ist noch aus je zwei auf einander folgenden, bei entgegengesetzter Ladung von  $S$  vorgenommenen Messungen das Mittel genommen; es entspricht nach Gleichung (7) der Stromintensität, welche die verwendete electromotorische Kraft allein bei Abwesenheit aller anderen stromerregenden Ursachen hervorgebracht haben würde. Durch welchen Pol der Batterie  $S$  bei jeder einzelnen Messung geladen war, zeigt das Vorzeichen von  $B$  an.

30. Eine zweite absolute Bestimmung habe ich für die Stromstärke zwischen den beiden mit Mittelgewebe bezogenen Deckelchen gemacht, welche auf das oben verjüngte Gehäuse (§ 25) gesetzt wurden. Der untere Deckel war bei dem Versuch 570 mm von der Oeffnung des Brenners entfernt, die Flamme brannte in voller Höhe. Es ergab sich:

15. Januar 1881.

$B$  — isolirt;

$G$  mit conischem Aufsatz;

$K_{30} = 3102 W$ ;

1 Daniell = 83,6  $W$ .

$G$  — geladen — 30 Elemente;

$G$  —  $w_1$  — Electrometer;

$J$  —  $w_1$  — Electrometer;

$J$  — geladen — 30 Elemente.

$J$	$t$	$w_1$ in $SE \cdot 10^9$	$i$ in $\frac{D}{SE} \cdot 10^{-10}$	$G$	$t$	$w_1$ in $SE \cdot 10^9$	$i$ in $\frac{D}{SE} \cdot 10^{-10}$
+32,9	20,45°	4,90	0,80	-25,9	20,6°	4,81	0,64
-32,8	20,5	4,87	0,80	+26,0	20,6	4,81	0,65
+33,5	20,5	4,87	0,82	-24,3	20,65	4,78	0,61
-34,3	20,55	4,84	0,85	+23,6	20,7	4,75	0,59

Da die Deckelchen einen lichten Durchmesser von 101 mm besaßen und 11 mm von einander entfernt waren, so würde sich, wenn man beide Reihen zusammenfasste und den Deckelchen ebene Electroden von gleichen Dimensionen substituirt dächte, für das mittlere Leitungsvermögen der Gase zwischen den beiden Flächen ergeben  $K = 27 \cdot 10^{-10}$ , bezogen auf jenes des Quecksilbers als Einheit.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)



**II. Ueber absolute Maasssysteme  
für electrische und magnetische Grössen;  
von H. Helmholtz.**

Die Physiker haben bisher zwei verschiedene Systeme electrischer absoluter Maasse brauchen müssen, das electrostatische und electromagnetische, während für magnetische Grössen bisher immer nur eins, nämlich das von Gauss eingeführte gedient hat, an welchem nur die als Einheiten der Länge und Masse gebrauchten Theile des Meter und Gramm gewechselt haben. Die Anwendung jener zwei electrischen Maasssysteme war schon aus dem praktischen Grunde bisher nicht zu umgehen, weil die Bestimmung des Factors, der zur Reduction der electrostatischen auf electromagnetische Maasse zu dienen hat, nämlich der kritischen Geschwindigkeit Weber's, noch nicht mit dem gleichen Grade der Genauigkeit ausgeführt werden konnte, der innerhalb des Kreises der electromagnetischen Messungen einerseits und der electrostatischen Messungen andererseits zu erreichen war. Es war deshalb vortheilhafter, wenn bei jeder Experimentaluntersuchung dasjenige Maasssystem angewendet wurde, auf welches die gemessenen Grössen mit der grösseren Genauigkeit zu beziehen sind.

Dazu kommt dann noch die Rücksicht auf die Vermeidung allzu langer Zahlen, welche vielleicht bewirken wird, dass wir fortfahren werden, für electrostatische und galvanische Phänomene zweierlei, wenn auch aufeinander zurückführbare Maasse anzuwenden. Zur Zeit sind die electromagnetischen Messungsmethoden am meisten ausgebildet, sie sind unverkennbar die praktisch wichtigsten für eine in riesigen Schritten wachsende Technik, und ich habe es deshalb ganz zweckentsprechend gefunden, dass der im vorigen Jahre in Paris tagende internationale Congress ein electromagnetisches System von absoluten Maassen festzustellen gesucht hat. Hätte es sich um rein wissenschaftliche Zwecke gehandelt, so würde ich das bisher gebräuchliche electrostatische System vorgezogen haben, da dieses, wie mir scheint, die



wesentlichen Analogien der Erscheinungen durch analoge Formeln am besten darstellt, und ihnen den übersichtlichsten und fasslichsten Ausdruck gibt. Es war dieses auf Principien von Gauss gestützte System, welches bisher den meisten physikalisch mathematischen Abhandlungen dieses Gebietes zu Grunde gelegen hat.

Eben deshalb würde es mir sehr wenig wünschenswerth erscheinen, wenn dieses System nun gänzlich fallen und sogar seinen Namen an ein neues abgeben sollte, wie es Hr. Clausius<sup>1)</sup> in seinem kürzlich veröffentlichten Aufsatz vorgeschlagen hat. Vervielfältigung der Maasssysteme ohne ganz dringende Gründe würde ich überhaupt nicht empfehlen. Uebertragung aber eines bisher schon gebrauchten und vielfach benutzten Namens auf ein neues System würde unausbleiblich wieder unnöthige und verdriessliche Verwirrung in der physikalischen Literatur hervorbringen, auch abgesehen von jeder Werthschätzung des aufgegebenen im Verhältniss zu dem neuen System.

Jede Feststellung eines neuen absoluten Maasses muss auf die messende Beobachtung eines natürlichen Vorganges oder Verhaltens basirt werden, wie schön unter den drei Grundeinheiten das Gramm mittels der Dichtigkeit des reinen Wassers von 4° C. auf die beiden anderen reducirt worden ist. Das Maass der magnetischen Quanta, welches bisher ausschliesslich angewendet wurde, ist auf die von Gauss aufgestellte Definition gegründet, wonach die abstossende Kraft zwischen zwei magnetischen Quantis,  $m_1$  und  $m_2$ , die in der Entfernung  $r$  voneinander sich befinden, nicht bloss proportional, sondern gleich dem Werthe  $(m_1 \cdot m_2 / r^2)$  gesetzt wird. Da die Kraft und die Länge  $r$  nach bekannten Methoden zu messen sind, ist dadurch der Werth des Productes  $(m_1 \cdot m_2)$  in absoluten Maassen bestimmt, und wenn also aus anderen Thatsachen das Verhältniss  $(m_1 / m_2)$  bestimmt werden kann, sind  $m_1$  und  $m_2$  einzeln zu bestimmen.

Genau dasselbe Princip wendet Gauss im Anfang seiner

1) Clausius, Verhandl. des naturh. Vereins d. preuss. Rheinl. u. Westfal. 39. 6. März. 1882. — Wied. Ann. 16. p. 529. 1882.

Abhandlung: „Allgemeine Lehrsätze in Beziehung auf die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungskräfte“<sup>1)</sup> auch auf die electricischen Quanta und die gravitirenden Massen an. Wenn er in den beiden letzteren Fällen das Princip auch nicht in praktische Ausführung gesetzt hat, so würde es doch gerechtfertigt sein, alle drei Methoden mit seinem Namen, als dem ihres geistigen Autors, zu bezeichnen. Die, welche sich auf die Electricität bezieht, gibt das electrostatische System, wie es bisher angewendet worden ist. Die dritte, welche sich auf die gravitirenden Massen bezieht, wird vielleicht in Zukunft eine wichtige Rolle spielen, wenn es gelungen sein wird genauere Bestimmungen der Gravitationskraft auszuführen. Bezeichnen wir, wie Maxwell, durch eckige Klammern die Dimensionen des von denselben eingefassten Ausdrucks, mit  $M$  eine Masse, mit  $L$  eine Länge, mit  $T$  eine Zeit, so ist nach Gauss die Anziehung zwischen zwei schweren Massen  $m$  in der Entfernung  $r$ :

$$\left[ \frac{m^2}{r^2} \right] = \left[ \frac{M \cdot L}{T \cdot T} \right] \quad \text{oder} \quad \left[ \frac{M}{L^3} \right] = \left[ \frac{1}{T^2} \right].$$

Links steht eine Dichtigkeit, rechts eine Function der Zeit. Setzen wir also, wie bisher, die absolute Dichtigkeit des Wassers gleich eins, während die Einheit der Masse nach Gravitationsmaass bestimmt ist, so ist dadurch ein von der wahrscheinlich veränderlichen Rotation der Erde unabhängiges Zeitmaass gegeben, und es bliebe nur die Ueberlieferung eines einzigen Maasses, des Meter, der Tradition überlassen. Aber auch dieses liesse sich absolut definiren, wenn man eine unveränderliche Geschwindigkeit, z. B. die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether zu Hülfe nähme.

So würde z. B. die Umlaufszeit  $T$  eines kleinen Trabanten, der dicht an der Oberfläche einer Kugel aus reinem Wasser von normaler Dichtigkeit  $D$  umliefe, sich unabhängig von dem Radius der Kugel in Gravitationsmaass finden:

$$T^2 = \frac{3\pi}{D},$$

und die Lichtgeschwindigkeit:

1) Resultate aus den Beobachtungen des magnet. Vereins 1839.



$$v = \frac{L}{T} = L \sqrt{\frac{D}{3\pi}},$$

durch welche letztere Gleichung die Länge  $L$  gegeben wäre. Dieses System würde uns also von der Ueberlieferung jedes traditionellen Maasses frei machen.

Im Gauss'schen magnetischen und electrostatischen Maasse sind die Dimensionen des magnetischen Quantum  $m$  und des electrostatischen Quantum  $e$  bestimmt durch die Gleichungen:

$$[m] = [e] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}],$$

beide basirt auf das Phänomen der Abstossung zwischen ruhenden magnetischen, beziehlich ruhenden electrischen Quantis.

Für die electromagnetischen Bestimmungen wurde dagegen die ponderomotorische Wirkung eines geschlossenen electrischen Stromes auf einen Magnetpol benutzt, deren Gesetze hauptsächlich und vollständig von Ampère formulirt worden sind.

Die Componenten der magnetischen Kräfte, die ein electrischer Strom in seiner Nachbarschaft hervorbringt, lassen sich ebenso wie die eines Magneten als Differentialquotienten einer Potentialfunction darstellen, welche dieselben Differentialgleichungen erfüllt, wie die der Magnete, und sich von denen der letzteren nur dadurch unterscheidet, dass sie periodisch um die gleiche Grösse in ihrem Werthe wächst, so oft man mit nur einem Pole einen ganzen Umlauf um den Stromleiter macht. Da die electromagnetischen Kräfte der Stromintensität des Leiters proportional sind, so ist auch die Periode des Potentials dieser Intensität proportional und unabhängig von der Form des Leiters. Maxwell benutzt deshalb den Werth der Periode des Potentials  $\Omega$  als Maass für die Intensität des Stromes  $C$  und setzt deshalb in § 623 seines Treatise on Electricity and Magnetism die Dimensionen beider gleich:

$$[\Omega] = [C].$$

Die feste Zahlenbeziehung zwischen beiden ergibt sich aus einer früheren Stelle des genannten Buches § 479, wo  $T$  die magnetische Kraft eines sehr langen geraden Stromleiters

in der kleinen Entfernung  $r$  von seiner Axe bezeichnet, und  $J$  für  $C$  gesetzt ist:

$$Tr = 2J.$$

Da:

$$\Omega = T \cdot 2\pi r,$$

so ist:

$$\Omega = 4\pi J,$$

wodurch Maxwell's Bestimmung bei Benutzung des Gauss'schen magnetischen Maasses gleich dem von W. Weber vorgeschlagenen electromagnetischen Maasse wird.

Zu Ampère's Zeiten lag eine ausgeführte Theorie der Potentialfunctionen noch nicht vor. Er hat aber, was wir jetzt in der angegebenen Weise naturgemäss ausdrücken können, durch eine geschickt gewählte Fiction durchaus genau dargestellt, indem er sich eine vom Stromleiter begrenzte Trennungsfläche des in diesem Falle doppelt zusammenhängenden Raumes mit einer magnetischen Doppelschicht belegt construiert dachte. Wenn das magnetische Moment jeder Flächeneinheit der Doppelschicht mit  $\mu$  bezeichnet wird, so muss nach bekannten Sätzen der Potentialsprung zwischen den beiden Seiten sein:

$$\Omega = 4\pi\mu, \text{ also: } \mu = J.$$

Bei dieser Ausdrucksform des Ampère'schen Gesetzes ist Hr. Clausius stehen geblieben.

Beide Ausdrucksformen sind vollkommen gleichbedeutend und vollkommen gleichberechtigt, solange wir die magnetischen Quanta nach Gauss'scher Vorschrift messen. Das erkennt auch Hr. Clausius an; aber er glaubt eine erweiterte Anwendung des Maxwell'schen Ausdrucks auf andere Maasssysteme verwerfen zu dürfen; er erklärt dies für ein Versehen von Maxwell und die daraus hergeleiteten Gleichungen und Dimensionsbestimmungen für falsch.

Der einzige Grund, den er in dieser Beziehung gegen Maxwell's Definition anführt, ist der folgende in § 3 der oben citirten Abhandlung: „Nun ist aber die Kraft, welche ein Strom auf einen Magnetpol ausübt, eine electrodynamische, und daraus folgt, dass eine Gleichung, deren Ableitung sich auf diese Kraft stützt, nur in dem auf die electrodynamischen Kräfte gegründeten Maasssysteme als gültig betrachtet werden darf, aber nicht im statischen



Maasssysteme, welches auf die electrostatischen Kräfte gegründet ist.<sup>4</sup>

Aber selbst, wenn man als Anhänger von Ampère's Hypothese gegen den ersten Theil dieses Satzes keine Zweifel hegte, sehe ich nicht ein, warum der Schluss nur gegen Maxwell und nicht gegen die von Hrn. Clausius selbst adoptirte Fassung des Ampère'schen Gesetzes angewendet werden soll, da letztere doch nichts als eine andere Ausdrucksweise derselben Thatsachen ist. Beide Grössen, sowohl Maxwell's Potentialperiode  $\Omega$ , wie Ampère's magnetisches Moment der Flächeneinheit sind im Gauss'schen Maasssystem von der Dimension  $[m/L]$ ; beide haben eine physikalische Bedeutung nur in „der Darstellung der Kraft, welche ein Strom auf einen Magnetpol ausübt.“

Auch scheint mir der eigentliche Grund der Differenz in einem ganz anderen Umstande zu stecken, nämlich in Maxwell's Definition des magnetischen Potentials  $\Omega$ . Dies ist bei ihm nicht die Rechnungsform  $\Sigma[m/r]$ , sondern er definirt es in diesem Falle, wie auch in den entsprechenden Anwendungen auf Electrostatik und Electrodynamik dadurch, dass  $\Omega \cdot m$  eine Arbeit ist, welche Bestimmung auch der Gauss'schen Bestimmung von  $m$  zu Grunde liegt.

Der Differentialquotient  $-d\Omega/dx$  ist dem entsprechend die Kraft, welche auf die Einheit des Magnetismus wirkt, und  $(-\Omega)$  also Jacoby's Kräftefunction. Wenn wir für  $m$  eine andere Maasseinheit einführen und mit dieser messend  $m_1, \Omega_1, J_1$  statt  $m, \Omega, J$  erhalten, so muss nach Maxwell's Definition:

$$m \Omega = m_1 \Omega_1$$

also auch:

$$m J = m_1 J_1$$

sein. Die Einheit des Stromes wächst also umgekehrt wie die neugewählte Einheit des Magnetismus im Verhältniss zur alten; die Kraft, welche die Stromeinheit auf die Einheit des Magnetismus ausübt, bleibt aber constant. Bei Hrn. Clausius wachsen dagegen  $m$  und  $J$  beide in demselben, nicht im umgekehrten Verhältnisse, und die Kraft, wie  $m^2$  oder  $J^2$ . Nach seinen Festsetzungen bringt die fingirte Ampère'sche Fläche immer noch einen dem Momente der Flächeneinheit gleichen Sprung in der Function  $\Sigma(m/r)$

hervor; aber diese Function hat dann nicht mehr die Bedeutung der Kräftefunction für die neugewählten magnetischen Einheiten.

Ein Versehen von Maxwell kann ich in allem diesen nicht erkennen, und seine aus der von ihm gewählten Formulirung des Grundphänomens abgeleiteten Gleichungen sind durchaus in sich ebenso folgerichtig und richtig, wenn sie im Sinne ihres Autors verstanden werden, wie die von Hrn. Clausius. Vielmehr zeigt dieser Fall, dass wenn wir die Gauss'sche Bestimmung der magnetischen Einheit verlassen, wir wieder in mindestens zwei verschiedene und gleichberechtigte Systeme von Maasseinheiten verfallen, und ich für meinen Theil würde daraus den beiden Autoren Maxwell und Clausius gegenüber die praktische Folgerung ziehen, dass wir die genannte Methode von Gauss überhaupt nicht verlassen sollten, ehe nicht ganz besonders wichtige Gründe und ein ganz bestimmter Zweck zu solchem Verfahren vorliegen, wobei dann auch wahrscheinlich die Wahl zwischen Maxwell's und Clausius' System durch sachliche Gründe sich entscheiden würde.

Wenn ich nun auch Maxwell gegen die Beschuldigung, dass er infolge eines Versehens unrichtige Gleichungen aufgestellt habe, in Schutz nehmen muss: so ist doch zu erwähnen, dass in der Redaction des Textes von § 623 seines angeführten Werkes, wo er die Dimensionen sämtlicher übrigen electrischen und magnetischen Grössen auf die Dimensionen einer beliebig gewählten unter ihnen zurückführt, eine Lücke vorkommt, welche den Leser leicht in die Irre führen könnte, wenn er den Zusammenhang der etwas verwickelten Gleichungssysteme des § 622 und 623 nicht genau untersucht, und welche den Sätzen des § 623 eine grössere Tragweite zu geben scheint, als Maxwell selbst wahrscheinlich ihnen hat geben wollen. Er spricht nämlich im Anfang seines Capitels X, in § 620, zwar von electrostatischen und electromagnetischen Einheiten, aber nicht von magnetischen, gibt übrigens Definitionen, wonach die electrokinetischen Einheiten ganz ohne Berücksichtigung des Magnetismus bestimmt werden. Dann aber kommen in § 621 auch



magnetische Grössen hinein, welche er einführt, ohne irgendwie ausdrücklich zu sagen, dass in allen seinen Bestimmungen des Verhältnisses zwischen electrischen und magnetischen Grössen durchaus die in den vorliegenden Capiteln von ihm besprochene electromagnetische Bestimmung:

$$4\pi J = \Omega$$

festgehalten werden solle.

In dieser Beziehung ist Maxwell's Absicht in der Entwerfung verschiedener Systeme genau dieselbe und ebenso beschränkt gewesen, wie die neuerlich von Hrn. Clausius durchgeführte, wenn auch die Ausführung dieser Absicht bei beiden aus dem besprochenen Grunde verschieden ausgefallen ist.

Bei der Wichtigkeit der Sache erlaube ich mir, hier eine Uebersicht von dem Zusammenhang der Gleichungen der entsprechenden Paragraphen (621 bis 623) von Maxwell's Treatise on Electricity and Magnetism zu geben. In § 621 dieses Buches stellt Maxwell die Grössen zusammen, für welche die Dimensionen der Einheit zu bestimmen sind. Ich lasse dieselben hier in etwas anderer Ordnung und mit den in Deutschland gebräuchlicheren Bezeichnungen ihres Sinnes folgen. Es sind dies vier electrostatische, nämlich:

e) electrisches Quantum,

E) electrostatische Potentialfunction,

D) dielectriche Polarisation (gemessen durch die electrische Dichtigkeit an der Oberfläche des Dielectricums),

Q) electrische Kraft in einem Punkte (wirkend auf die Einheit von e).

Die vier entsprechenden magnetischen Grössen bezeichnet er in derselben Reihenfolge mit  $m$ ,  $\Omega$ ,  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{D}$ .

Dazu kommen noch vier entsprechende Grössen, die sich auf electrische Ströme beziehen, nämlich:

C) Intensität eines Stromes,

Q) Stromdichtigkeit,

p) elektrokinetisches Moment eines Stromes,

A) Vectorpotential electrischer Ströme.

Was den Sinn der beiden letzten Grössen betrifft, so ist p das Neumann'sche electrodynamische Potential der

vorhandenen anderen Ströme bezogen auf den von der Strom-einheit durchzogenen ganzen Leiter, für den es berechnet wird, und  $\mathfrak{A}.ds$  ist dasselbe Potential bezogen auf ein an einem bestimmten Orte liegendes Leiterelement  $ds$ .

Ich bemerke noch, dass die mit grossen deutschen Buchstaben bezeichneten Grössen „Vectoren“ sind, d. h. gerichtete, und nach dem Gesetz des Parallelogramms der Kräfte in Componenten zerlegbare Grössen, und dass die Auswahl derselben durch Maxwell's Streben, nur möglichst direct beobachtbare Grössen in die Rechnung einzuführen und Hypothesen fern zu halten, bedingt ist.

In § 622 stellt Maxwell Dimensionsbestimmungen auf für Producte und Quotienten dieser zwölf Grössen, wie sie unmittelbar durch den Sinn derselben gegeben sind. Es sind dies fünfzehn Bestimmungen, in denen die einerseits auf Electricität und andererseits auf Magnetismus bezüglichen Grössen vollständig getrennt bleiben, sodass, was wohl zu bemerken ist, aus diesen fünfzehn Bestimmungen keine Beziehung zwischen Electricität und Magnetismus hervorgeht. Ich stelle sie tabellarisch zusammen, indem ich Maxwell's schon oben angewendete Bezeichnung der Dimensionen beibehalte.

Nr.	Dimension	Electrische Grössen		Magnetische Grössen
1	$L^2 M / T^2$	$[e \cdot E]$ ,	$[p \cdot C]$	$[m \cdot \mathfrak{Q}]$
2	$M / (L T^2)$	$[\mathfrak{D} \cdot \mathfrak{C}]$ ,	$[C \cdot \mathfrak{A}]$	$[\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{S}]$
3	$T$	$[e / C]$ ,	$[p / E]$ , $[\mathfrak{A} / \mathfrak{C}]$	—
4	$L$	$[E / \mathfrak{C}]$ ,	$[p / \mathfrak{A}]$	$[\mathfrak{Q} / \mathfrak{S}]$
5	$L^2$	$[e / \mathfrak{D}]$ ,	$[C / \mathfrak{C}]$	$[m / \mathfrak{S}]$

Die Bestimmungen der letzten Reihe folgen aus der ersten, wenn man sie durch das Product der betreffenden Grössen der zweiten und vierten Reihe dividirt.

Die fünfte Reihe kann also als überflüssig weggelassen werden; dann bleiben noch folgende identische Gleichungen zwischen den in den vier ersten Zeilen vorkommenden Grössen:



$$\left[ \frac{p}{E} \right] = \frac{[p \cdot C]}{[e \cdot E]} \cdot \left[ \frac{e}{C} \right],$$

$$\left[ \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{E}} \right] = \frac{[p \cdot C]}{[e \cdot E]} \cdot \left[ \frac{e}{C} \right] \cdot \left[ \frac{E}{\mathfrak{E}} \right]$$

Dann sind schliesslich also noch drei unabhängige Bestimmungen für die vier magnetischen Grössen  $m$ ,  $\Omega$ ,  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{H}$  übrig, und sieben solche für die acht electrischen Grössen  $e$ ,  $E$ ,  $p$ ,  $C$ ,  $\mathfrak{D}$ ,  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{C}$ ,  $\mathfrak{A}$ . Wenn also je eine Grösse dieser beiden Gruppen durch andere Feststellungen bestimmt wird, z. B.  $m$  und  $e$ , das Quantum des Magnetismus und der Electricität, so sind die anderen alle vollständig bestimmt, nämlich:

	Electrisch	Electrokinetisch	Magnetisch
Potentiale . . .	$[E] = \left[ \frac{L^2 M}{e T^2} \right]$	$[p] = \left[ \frac{L^2 M}{C T^2} \right]$	$[\Omega] = \left[ \frac{L^2 M}{m T^2} \right]$
Kräfte . . .	$[\mathfrak{E}] = \left[ \frac{L M}{e T^2} \right]$	$[\mathfrak{M}] = \left[ \frac{L M}{C T^2} \right]$	$[\mathfrak{D}] = \left[ \frac{L M}{m T^2} \right]$
Dichtigkeiten . .	$[\mathfrak{D}] = \left[ \frac{e}{L^2} \right]$	$[\mathfrak{C}] = \left[ \frac{C}{L^2} \right]$	$[\mathfrak{B}] = \left[ \frac{m}{L^2} \right]$
	$[e] = [C T]$		

Dies sind die Bestimmungen, die ohne weitere beschränkende Gleichungen aus den obigen fünfzehn herfolgen. Diese lassen sich auf jede beliebige Festsetzung der Einheiten von  $m$  und  $e$ , also auch auf das electrostatisch-magnetische System von Gauss anwenden.

Nun folgt bei Maxwell in § 623 der Passus: „Diese fünfzehn Gleichungen sind nicht voneinander unabhängig, und um aus ihnen die Dimensionen aller darin enthaltenen zwölf Einheiten abzuleiten, brauchen wir noch eine Gleichung.“ In der That brauchen wir zwei, da  $e$  und  $m$  einzeln bestimmt werden müssen, dadurch, dass man auf zwei als Fundamentalphänomene betrachtete Beobachtungsthatsachen zurückgeht. Die eine hier fehlende, von Maxwell nicht ausdrücklich angeführte, sondern aus dem Zusammenhange als selbst-

verständlich vorausgesetzte Gleichung können wir wie oben schreiben:

$$[\Omega] = [C].$$

Hr. Clausius hat dafür die andere minder durchsichtige:

$$[p] = [m]$$

gewählt. Aber da eine der fünfzehn Bestimmungen des § 622 lautet:

$$[m \cdot \Omega] = [p \cdot C],$$

so folgt jede von beiden aus der anderen.

Eben deshalb müssen nun aber die Schlussworte des § 623: „Alle die oben gegebenen Bestimmungen sind richtig für jedes beliebige System von Einheiten, welches wir wählen mögen“, geändert und auf electromagnetische Systeme beschränkt werden, und zwar auch nur auf solche, welche aus der von Maxwell definirten Bedeutung des electromagnetischen Grundgesetzes hergeleitet sind. Denn jener Satzesatz passt weder auf das electrostatische System, noch auf die Systeme, welche Hr. Clausius aufgestellt hat. An die Möglichkeit, dass eine andere Fassung des electromagnetischen Grundgesetzes hier zu anderen Consequenzen führen könne, hat Maxwell wohl nicht gedacht, und in dieser Beziehung gibt die neueste Arbeit des Hrn. Clausius in der That eine dankenswerthe Bereicherung unserer Einsichten.

Schliesslich wäre noch zu reden von dem Grunde, weshalb Hr. Clausius das bisherige, nach den Principien von Gauss entworfene electrostatische System fallen lassen will. Das einzige, was er darüber sagt, ist in § 1 seiner Abhandlung enthalten. Nachdem er erwähnt hat, dass die von geschlossenen electrischen Strömen aufeinander ausgeübten Kräfte als unzweifelhaft bekannt angesehen werden können, fährt er fort: „Da ferner die kleinen, nach Ampère im Inneren eines Magnets anzunehmenden electrischen Ströme ebenfalls geschlossen sind, so hat man es beim Magnetismus mit Kräften derselben Art zu thun“. Darauf folgt eine Auseinandersetzung, wonach die Kräfte zweier magnetischer Quanta als dynamische zu betrachten seien.

Dieser Grund würde aber doch nur dann entscheidend



sein, wenn sicher constatirt wäre, dass die Ampère'sche Annahme der Wirklichkeit entspräche, während man bisher kaum sagen kann, dass dieselbe klar und consequent für alle Arten diamagnetischer und ferromagnetischer Körper durchgeführt sei. Namentlich würde diese Hypothese auch erfordern, dass die hypothetischen Molecularströme der magnetisirten Körper die durch electrodynamische Induction zu erzeugenden Veränderungen zeigten, wie dies Hr. W. Weber in seiner bekannten Erklärung der diamagnetischen Polarisation in der That folgerichtig angenommen hat. Wie dies mit den Eigenschaften der ferromagnetischen Körper vereinigt werden könne, überlasse ich den Anhängern dieser Theorie auseinanderzusetzen. Vorläufig können wir diese Theorie, so interessant sie auch ist, weder als bewiesen noch auch nur als vollständig durchgeführt ansehen.

Neben den electrodynamischen Theorien, welche directe Fernwirkung annehmen, deren Grösse und Richtung von den absoluten oder relativen Bewegungen je zweier electricischer Quanta abhängen soll, steht die von Faraday-Maxwell. Sie hat vor jenen ersten mindestens den Vorzug, dass sie weder das Princip von der Endlichkeit und Constanz der Energie, noch das von der Gleichheit der Action und Reaction verletzt, und ausserdem noch eine von manchen Schwierigkeiten der bisherigen Undulationstheorie freie Theorie des Lichts auf dieselben Annahmen begründet, die der Electrodynamik zu Grunde liegen. Um den wesentlichen Charakter der Kräfte der Electricität und des Magnetismus zu finden, schliesst Maxwell diejenigen Processe aus, bei denen nach Art der Reibung Wärme erzeugt und electriche oder magnetische Energie verloren wird, und legt seiner Theorie nur die conservativen Vorgänge zu Grunde. Namentlich schliesst er die Leitung der Electricität in Leitern und die Coërcitivkraft in Magneten aus. Dann bleibt aber in seinen Grundgleichungen die vollkommenste Analogie nicht zwischen Magneten und bewegter Electricität, sondern zwischen ruhender dielectriche und ruhender magnetischer Polarisation stehen. Gerade dieser Analogie passt sich Gauss' electrostatisches Maasssystem vollkommen an.



Ich will noch bemerken, dass wenn man nach Analogie des Hamilton'schen Princips dasjenige nach der Zeit genommene Integral zu bilden sucht, dessen Variation die Bewegungsgleichungen nach Maxwell gibt, an Stelle des electrodynamischen Potentials von Clausius (electrokinetischer Energie Maxwell's), eine bilineare Function der Componenten der electrischen Strömung einerseits und der Componenten der magnetischen Momente andererseits auftritt, in welcher die letzteren aber nicht als Geschwindigkeiten zu behandeln sind. Diesen letzteren Punkt behalte ich mir vor nächstens an einem anderen Orte zu behandeln.

Vorläufig kommt es mir nur darauf an daran zu erinnern, dass der Grund, auf den hin Hr. Clausius das bisherige electrostatische System verwerfen will, eine zwischen verschiedenen Theorien streitige hypothetische Annahme ist, und ich möchte die Physiker bitten, den Namen des von Gauss ausgehenden, in mathematischen Arbeiten bisher vorzugsweise gebrauchten electrostatischen Systems nicht auf ein anderes zu übertragen. In diesem System sind die Potentiale ( $m^2/r$ ) und ( $e^2/r$ ) Arbeitsgrößen, ihre ganze physikalische Wichtigkeit beruht darauf, dass sie das sind. Die Theorie der Potentialfunctionen bildet eines der entwickeltsten und interessantesten Capitel der mathematischen Physik, welches gut und vollständig gekannten physikalischen Vorgängen entspricht. Ändert man die Gauss'schen Einheiten, so muss man sich gewöhnen, allen Potentialfunctionen Factoren hinzuzufügen, damit sie Arbeitsgrößen bleiben und ihre Differentialquotienten die Kräfte geben. Ob dagegen  $J^2$  eine Kraft ist, und  $mJ$  eine Arbeit, oder ob wir dafür zu schreiben haben  $A^2 J^2$  und  $A m J$ , scheint mir viel unerheblicher zu sein, namentlich da wir von dem Gebiete der electromagnetischen Wirkungen doch erst einen Theil, nämlich den der geschlossenen Ströme gut und genau kennen, im Gebiete der ungeschlossenen Ströme aber noch die üppigste Flora von Hypothesen wuchert.

### III. *Nachweis der Existenz der Maxwell'schen electromotorischen Kraft $Y_{me}$ ; von R. Colley.*

In einer vor kurzem veröffentlichten vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> machte ich darauf aufmerksam, dass der von Maxwell<sup>2)</sup> als  $T_{me}$  bezeichnete ponderoelectrokinetische Theil der Energie des electromagnetischen Feldes für eine bestimmte Classe von Leitern, nämlich für die Electrolyte, eine von Null verschiedene Grösse haben kann, was sich durch die nachweisbare Existenz der aus  $T_{me}$  durch Anwendung der Lagrange'schen Gleichungen sich herleitenden ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte kund geben muss.

In diesen Körpern kann sich nämlich die Electricität nicht anders, als mit den trägen Massenmoleculen (Ionen) bewegen, und diejenigen Wirkungen, welche nach Maxwell von einer Trägheit der Electricität herrühren könnten, und die er vergebens in metallischen Leitern gesucht hat, werden in den Electrolyten durch die Trägheit der mit der Electricität sich bewegenden Ionen hervorgebracht. Freilich sind, wegen der verhältnissmässig sehr geringen Masse der letzteren, diese Wirkungen nur äusserst klein, und daraus erklärt sich, dass sie bis jetzt der Beobachtung entgangen sind, insbesondere da man sie meines Wissens nie speciell aufgesucht hat.<sup>3)</sup> Es muss noch bemerkt werden, dass keine dergleichen Wirkungen möglich wären, wenn die Massenbewegung der Ionen in den Electrolyten symmetrisch in Bezug auf die Richtungen des positiven und negativen Stromes wären. Nach Hittorf's<sup>4)</sup> Versuchen über die sogenannte Wanderung der Ionen ist dies aber für die Mehrzahl der Electrolyten durchaus nicht der Fall. Die Menge der in der Zeiteinheit in beiden Richtungen transportirten Ionen,

1) Colley, Beibl. 5. p. 457. 1881.

2) Maxwell, Electric. and Magn. 2. § 571.

3) Ein theoretische Andeutung auf die Möglichkeit solcher Wirkungen findet sich in einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung von H. R. Hertz, Wied. Ann. 14. p. 190. 1881.

4) Hittorf, Wied. Galv. 1. p. 555.

mit anderen Worten das Product aus ihrer Masse und ihrer Geschwindigkeit (die Bewegungsgrösse), ist im allgemeinen nicht gleich gross für die beiden Ionen; die algebraische Summe der beiden Bewegungsgrössen gibt also einen Ueberschuss zu Gunsten eines der Ionen.

Fassen wir nur diejenigen Bewegungen der Ionen ins Auge, welche den Durchgang des electrischen Stromes begleiten oder vielmehr das Wesen des letzteren in einem zersetzbaren Leiter bilden, so können wir den Electrolyten als ein materielles System betrachten, in welchem eine der möglichen Bewegungen der Bestandtheile, und zwar die einzige, die uns für den Augenblick interessirt, einer gewissen Bedingungsgleichung, nämlich dem Hittorff'schen Gesetze, mit einem bestimmten numerischen Coëfficienten für jeden Stoff genügen muss. In den in Betracht stehenden Wirkungen (Bewegungsübertragungen) können wir ausserdem in den zwei Bewegungsgrössen von entgegengesetztem Vorzeichen die zwei sich aufhebenden gleichen Theile ausser acht lassen und nur die Bewegungsgrösse des überschüssigen Ions (wie ich es kurz nennen werde) im Auge behalten.

Von den von Maxwell vorausgesehenen Wirkungen sind es zweierlei<sup>1)</sup>, (resp. zwei entsprechende Kräfte, die aus  $T_{me}$  entspringen), welche augenblicklich in Rede stehen. Erstens die Wirkung der ponderomotorischen Kraft  $X'_{me} = d(dT_{me}/dx)/dt$ , welche darin besteht, dass eine Bewegung des Leiters auftritt, wenn eine Aenderung der Electricitätsbewegung hervorgebracht wird, z. B. der Strom unterbrochen oder geschlossen wird. Es ist dies also gewissermassen eine theilweise Uebertragung der Bewegung, in welcher das Wesen des electrischen Stromes besteht, auf den Leiter selbst. In unserem Falle eines Electrolyten müssen wir uns das soeben erwähnte „überschüssige“ Ion durch einen galvanischen Strom in Bewegung gesetzt denken; wird der Strom unterbrochen, so wird dieses Ion infolge

1) Der von Maxwell in § 575 l. c. erwähnte Fall ist eine Erscheinung ganz anderer Art als die zwei übrigen und soll in diesem Aufsätze nicht behandelt werden.



seiner Trägheit seine Bewegung auf die ganze Masse des Leiters zu übertragen streben. Eine ähnliche Wirkung von entgegengesetztem Vorzeichen muss beim Schliessen des Stromes stattfinden. Dieser Satz kann mit anderen Worten auch so ausgesprochen werden: denken wir uns die flüssigen Leiter frei beweglich und ursprünglich in Ruhe; da bei dem Durchgange des Stromes die Bewegung der Ionen an und für sich dem Theorem über die Erhaltung der Lage des Schwerpunkts nicht genügt, so muss für das ganze System dieser Satz gelten, da es sich doch nur um die Wirkung innerer Kräfte handelt; es muss sich also der Leiter selbst bewegen, und zwar so, dass der Schwerpunkt des Systems seine Lage unverändert beibehält. Sind äussere Kräfte (z. B. Reibung) vorhanden, so muss jedenfalls eine Tendenz zu einer solchen Bewegung bestehen, so lange der Strom nicht stationär ist.

Die zweite von Maxwell vorausgesehene Wirkung ist die der electromotorischen Kraft  $Y_{mc} = -d(dT_{mc}/dy)/dt$ , die sich dadurch kund gibt, dass eine Electricitätsbewegung durch eine Aenderung des Bewegungszustandes des Leiters hervorgerufen wird, d. h. eine electromotorische Kraft auftritt, wenn die Bewegung des Leiters beschleunigt oder verzögert wird. Diese Wirkung ist gewissermassen eine Umkehrung der vorhergehenden. Betrachten wir wiederum unseren Specialfall eines Electrolyten. Die dem Hittorf'schen Gesetze genügende Bewegung ist, abgesehen von der fortschreitenden Bewegung des ganzen Leiters, jedenfalls eine mögliche Bewegung unseres Systems, wenn letzteres einen Theil eines geschlossenen Stromkreises bildet; sie muss also eintreten, sobald die nöthigen Bedingungen dazu erfüllt sind. Wird der Electrolyt in beschleunigte, resp. verzögerte Bewegung versetzt, so wird das „überschüssige“ Ion in der Bewegung nachbleiben, resp. vorausseilen. Eine solche relative Bewegung der Ionen innerhalb des Electrolyten ist aber eben nichts anderes als ein galvanischer Strom. Die unmittelbare Ursache desselben fassen wir als eine electromotorische Kraft auf, nämlich die Maxwell'sche  $Y_{mc}$ .

Die vorhergehenden Betrachtungen beruhen nicht etwa auf irgend welcher Hypothese über das Wesen electrolyti-

scher Processe; sie sind nur eine unmittelbare Folge experimentell constatirter Thatsachen (des Hittorf'schen Gesetzes über die Wanderung der Ionen) und der Grundgesetze der Mechanik und der Electricitätslehre. Die nothwendige Existenz der letzterwähnten electromotorischen Kraft  $Y_{mc}$  kann übrigens auch bewiesen werden, indem man einen gänzlich verschiedenen Ausgangspunkt wählt. Die Trägheit wirkt nämlich auf die Masse eines in gleichmässig beschleunigte Bewegung versetzten Electrolyten ganz ebenso, wie eine constante äussere Kraft, z. B. die Schwerkraft, auf einen ruhenden. Andererseits kann man beweisen, dass bei jeder von dem Strome verrichteten Arbeit stets eine entsprechende electromotorische Kraft auftreten muss. Das Heben, resp. Senken des mehrfach erwähnten „überschüssigen“ Ions bei dem Durchgang eines Stromes in verticaler Richtung durch einen ruhenden Electrolyten stellt aber eine Arbeit der Schwerkraft dar, und es lässt sich leicht ableiten, dass hier eine neue electromotorische Kraft auftreten muss, welche einen Strom zu geben strebt, der das „überschüssige“ Ion stets von oben nach unten bewegt. Die thatsächliche Existenz dieser electromotorischen Kraft habe ich schon vor einiger Zeit experimentell constatirt; statt die Betrachtungen über diesen Gegenstand hier zu wiederholen, erlaube ich mir, den Leser auf meine zugehörigen Abhandlungen zu verweisen.<sup>1)</sup> In einem beschleunigt bewegten Electrolyten leistet die Trägheit dieselbe Arbeit wie die Schwerkraft in einem ruhenden. Die der ersteren entsprechende Maxwell'sche electromotorische Kraft  $Y_{mc}$  in unserem Fall und die von mir in einem ruhenden Electrolyten aufgefundene stehen daher in dem innigsten Zusammenhange.

Es ist mir nun auch gelungen, durch den directen Versuch die Existenz der electromotorischen Kraft  $Y_{mc}$  in einem electrolytischen Leiter, welchem eine beschleunigte, resp. verzögerte Bewegung ertheilt wird, nachzuweisen. Ich wählte zu diesem Zwecke das Jodcadmium, da dieses Salz eines derjenigen ist, in welchen die Bewegung der Ionen am meisten

1) Colley, Pogg. Ann. 157. p. 370. u. p. 624. 1876. Vgl. auch Wied. Ann. 16. p. 39. 1882.



unsymmetrisch ist, wo also der Ueberschuss der Bewegungsgrösse eines der Ionen am grössten ist; in diesem Salze hatte ich auch schon früher die durch die Schwerkraft hervorgebrachte electromotorische Kraft beobachtet. Die Wirkung ist zwar begreiflicherweise sehr klein, da es sich schliesslich um die Beobachtung von kurzdauernden Strömen handelt, welche, von kleinen electromotorischen Kräften herführend, durch lange Säulen von Salzlösungen, also verhältnissmässig grosse Widerstände fliessen müssen. Doch liegen diese Ströme nicht ausserhalb des Bereichs der Empfindlichkeit unserer jetzigen galvanischen Messinstrumente.

Nach einigen vergeblichen Versuchen, diese Ströme durch schwingende, mit dem betreffenden Electrolyten gefüllte Röhren hervorzu- bringen und mittelst des Telephons zu beobachten<sup>1)</sup>, griff ich zu folgender einfacher Versuchsanordnung. Eine starkwandige verticale Glasröhre *AB* (s. Fig.), mit einer nahezu concentrirten Lösung von Jodcadmium gefüllt, konnte von einer bestimmten Höhe herabfallen, indem sie mittelst einer passenden Führung, ähnlich dem Gewicht einer Morren'schen Fallmaschine, zwischen zwei verticalen, von der Decke des Zimmers bis zum Boden reichenden Drähten *LL'* sich parallel sich selbst bewegen konnte. Die Röhre war unten durch eine angekittete cylindrische Cadmiumkapsel *C* verschlossen, welche inwendig mit einem kleinen, in die Röhre hineinragenden Zapfen *z* aus demselben Stoff versehen war. Der obere, von Kitt freie und amalgamirte Theil des letzteren diente als untere Electrode. Von aussen war



1) Das Telephon in seiner üblichen Form mit kleiner Windungszahl ist nämlich für Versuche mit grossen Widerständen wenig geeignet; ausserdem ist es, oder vielmehr das menschliche Ohr, für tiefe Töne verhältnissmässig nur wenig empfindlich; sehr raschen Schwingungen folgt aber die Flüssigkeit in der Röhre immer nur sehr unvollkommen.



auf den Boden der Kapsel ein mit der Spitze nach unten gekehrter Holzkegel *H* aufgekittet, welcher den Zweck hatte, das Eindringen der Röhre in den Sand *S*, auf welchen sie fiel, zu erleichtern und die Erschütterung zu mässigen. Oben war die Röhre durch einen Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen erstens ein amalgamirter Cadmiumdraht *h*, die zweite Electrode, hindurchging und in die Flüssigkeit tauchte, und zweitens ein kleines kurzes Glasröhrchen durchgesteckt war; dieses communicirte mittelst eines durch einen Quetschhahn verschliessbaren Kautschukschlauches *a* mit einem zweiten, in der Mitte kugelförmig erweiterten Röhrchen *b*, welches oben wieder einen Kautschukschlauch *a'* trug. Durch Einstecken eines Stöpsels *p* in die obere Oeffnung des letzteren konnte der Apparat luftdicht verschlossen werden. Dieser ganze obere Theil des Fallapparats war vermittelt eines passenden dünnen Brettchens (in der Figur nicht abgebildet) mit der Röhre fest verbunden; er war nicht über 15 cm lang und sehr leicht. Er diente erstens zur Füllung der Röhre und zweitens um der bei den Temperaturschwankungen ihr Volumen ändernden Flüssigkeit einen Ausdehnungsraum darzubieten; das Flüssigkeitsniveau reichte nur ungefähr bis zur Mitte der kugelförmigen Erweiterung der Röhre *b*. Eine Schnur, welche über eine an die Zimmerdecke angebrachte Rolle gelegt war, erlaubte, den Apparat in die Höhe zu ziehen; beim Loslassen der Schnur fiel er herunter, das untere Ende der Röhre drang 10 bis 15 cm tief in den Sand ein und blieb darin stecken.

Vor Beginn der Versuche wurde die Röhre mit der Flüssigkeit bei Verbindung mit einer Luftpumpe wiederholt unter niederem Druck sehr sorgfältig ausgekocht und schliesslich der Apparat durch den Glasstöpsel *p* verschlossen, sodass im oberen Theile ein nahezu luftleerer Raum blieb. Diese Behandlung hatte den Zweck, die von der Röhre selbst erzeugten unregelmässigen galvanischen Ströme möglichst abzuschwächen und constant zu machen. Die Hauptursache dieser Ströme liegt nämlich in den in der Flüssigkeit gelösten Gasen, sodass die möglichst volle Beseitigung derselben unerlässlich ist. An die untere Cadmiumkapsel und

den oberen Cadmiumdraht waren zwei Kupferdrähte *D* und *D'* angelöthet, die zuerst längs der Röhre, und an diese festgebunden, bis zu den Klemmschrauben *EE'* gingen, von welchen aus sie gut voneinander isolirt, aber zusammenge- wunden (zur Verhütung etwaiger Induction durch den Erdmagnetismus) und frei in der Luft hängend zu einem in passender Entfernung und Höhe angebrachten Stative gingen. Von diesem führten sie zu einem Pohl'schen Gyrotrop und endlich zum Galvanometer. Dieses Instrument war ein Thomson'sches, von Siemens und Halske in Berlin construirt, mit grosser Windungszahl und sehr leichtem Spiegel. Für die betreffenden Versuche wurde das als Luftdämpfer dienende Glimmerplättchen entfernt. Die Schwingungsdauer des Spiegels war unter diesen Bedingungen 0,56 Secunden; sie war der Fallzeit des Apparates nahezu gleich, worauf sich, wie wir sogleich sehen werden, die Beobachtungsmethode gründete. Die Scala war in einer Entfernung von nur etwa  $1\frac{1}{2}$  m vom Spiegel aufgestellt, sodass die Millimeter- scalentheile im Gesichtsfelde so gross erschienen, dass man die Zehntel bequem und sicher schätzen konnte.

Aus der vorhergehenden Beschreibung ist ersichtlich, dass die Röhre mit den Zuleitungsdrähten und den Galvanometerrollen einen einzigen unverzweigten Schliessungskreis bildete. Wegen der unvermeidlichen Ungleichheit der Electroden und namentlich der ungleichen Sättigung der sie umgebenden Flüssigkeit mit Gasen circularte in diesem Schliessungskreise stets ein Strom. Durch möglichst sorgfältiges Entfernen der Luft aus der Flüssigkeit und längeres Stehenlassen der Röhre mit metallisch verbundenen Electroden brachte ich es aber dahin, dass dieser Strom schwach und ziemlich constant wurde, und was das wesentlichste war, keine plötzlichen Intensitätsschwankungen selbst nicht beim heftigen Schütteln der Röhre zeigte; er war somit für die Versuche nicht hinderlich. In viel höherem Grade störend erwiesen sich die Schwankungen der erdmagnetischen Elemente und die fortwährenden Erschütterungen des Erdbodens wegen des Strassenverkehrs. Das Galvanometer war zwar im Erdgeschoss auf einem von dem übrigen Gebäude und



dem Fussboden isolirtem Steinpfeiler aufgestellt, doch blieb es nur selten und nur für kurze Zeit in vollkommener Ruhe. Der Magnet befand sich grösstentheils in einem Zustande von fortwährendem und unregelmässigem Zittern, wobei jedoch seine grössten Abweichungen aus der mittleren Gleichgewichtslage nie über 0,2 bis 0,3 Millimeterscalentheile herausgingen, (während der zu beobachtende Effect, wie wir sogleich sehen werden, etwa 0,7 bis 1 mm betrug). Gewisse Tage und Tageszeiten erwiesen sich für die Beobachtungen günstiger als andere.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Der Experimentator zog die Röhre mittelst der Schnur in die Höhe und wartete, in das Fernrohr sehend, ab, bis für den Magnet inmitten seiner Schwankungen ein Moment von möglichster Ruhe eingetreten war. In diesem Augenblicke wurde die Schnur losgelassen; die Röhre fiel herab, und blieb mit ihrem unteren Ende im Sande stecken. In der ersten Phase des Versuchs erhält also die Röhre eine gleichmässig beschleunigte Bewegung nach unten. Das Ion, welches ich das „überschüssige“ genannt habe, nämlich in unserem Falle das Jod des Jodcadmiums, muss in der Bewegung zurückzubleiben streben; wir müssen folglich einen Strom haben, bei dem das Jod innerhalb der Jodcadmiumlösung von unten nach oben sich bewegt, also nach der üblichen Bezeichnungsweise einen niedersteigenden Strom. Dieser wirkt wie ein constanter Strom auf das Galvanometer und bringt eine bestimmte Ablenkung hervor. In der zweiten Phase, d. h. sobald die Röhre in den Sand einzudringen beginnt, ihre Bewegung also verzögert und schliesslich gehemmt wird, erhalten wir einen kurzdauernden, praktisch als momentan zu betrachtenden Strom von entgegengesetzter (aufsteigender) Richtung. Da nun aber die Fallzeit der Röhre (0,59 Secunden), der Schwingungsdauer des Magnets (0,56 Secunden) nahezu gleich ist, so trifft der vom Strome herrührende Stoss den Magnet, wenn dieser eben zurückzuschwingen beginnt. Setzen wir voraus, dass keine Dämpfung vorhanden ist (was auch annähernd der Fall war), so würde der Magnet ohne diesen Stoss über seine ursprüngliche Gleichgewichtslage



um einen der ersten Ablenkung gleichen Bogen schwingen. Der ihm ertheilte Stoss vergrössert diese zweite Elongation; wir werden gleich sehen, dass sie nahezu verdreifacht wird. Im Resultat müssen wir also haben: 1) zuerst eine Ablenkung nach der einen Seite im Sinne eines in der Röhre niedersteigenden Stromes; 2) dann eine etwa dreimal so grosse Ablenkung nach der entgegengesetzten Seite.

Es muss noch bemerkt werden, dass die Schwerkraft, die auf die verticale Säule unserer Jodcadmiumlösung wirkt, auch einen Strom von derselben Grössenordnung, wie die zu beobachtenden erzeugt; doch da sie in allen Phasen des Versuchs auf gleiche Weise einwirkt, so kann sie nur eine Verschiebung der Gleichgewichtslage des Magnets verursachen; der von ihr erzeugte constante Strom addirt sich algebraisch zu dem durch die Ungleichheit der Electroden hervorgebrachten. Der Vorgang kann auch so aufgefasst werden (was offenbar auf eins herauskommt). In der ersten Phase des Versuchs, wenn die Röhre frei herabfällt, wird die Wirkung der Schwerkraft auf die Ionen durch die Trägheit derselben aufgehoben; wir müssen also eine Ablenkung in Bezug auf die soeben genannte verschobene Gleichgewichtslage, in welcher der Magnet vor dem Versuche sich befand, haben. In der zweiten Phase summirt sich die Wirkung der Trägheit zu der der Schwere, und wir haben eine Ablenkung nach der entgegengesetzten Richtung.<sup>1)</sup>

Betrachten wir die Sache etwas näher in quantitativer Beziehung. Nehmen wir als Einheit der electromotorischen

---

1) Ich habe bei dieser Gelegenheit die durch die Schwerkraft allein hervorgebrachten Ströme an meinem Apparate wiederum beobachten können. Ich nahm die Röhre in die Hand und kehrte, synchronisch mit den Schwingungen des Magnets, bald das eine, bald das andere Ende nach oben, indem die Verbindungen mit dem Galvanometer ungeändert blieben. Der von der Schwerkraft herrührende Strom änderte also bei jeder Schwingung des Magnets sein Vorzeichen; dadurch wurde der Effect sehr bedeutend multiplicirt. Die Richtung der Ausschläge war die von der Theorie vorausgesehene, die Grösse konnte aber nicht genau berechnet werden, da die Dämpfung im Galvanometer nur durch die Luft hervorgebracht war und für das logarithmische Decrement der Schwingungen kleine und sehr variable Zahlen ergab.

Kraft ein Daniell, als Einheit des Widerstandes ein Siemens, die Ausschläge des Galvanometers seien in Millimeterscalentheilen angegeben. Es bezeichne ferner  $B$  den Coëfficienten des Galvanometers, d. h. den Quotient einer beliebigen Stromintensität durch die entsprechende Ablenkung in den gewählten Einheiten ausgedrückt. In der ersten Phase unseres Versuchs haben wir einen constanten Strom  $i_1$ , zwischen welchem und dem entsprechenden ersten Ausschlage  $\Theta_1$  des (ungedämpften) Galvanometers die bekannte Relation:

$$i_1 = B \frac{\Theta_1}{2}$$

besteht. Die Ablenkung  $\Theta_2$  in der zweiten Phase ist die Summe von  $\Theta_1$ , nach der entgegengesetzten Richtung gerechnet, und eines Ausschlages  $\Theta$ , der aus der bekannten Formel für momentane Ströme:

$$\int i dt = B \frac{T}{\pi} \cdot \Theta$$

zu berechnen ist, wo  $\int i dt$  das Zeitintegral des durch die Hemmung der Bewegung der Röhre hervorgebrachten Stromes, auf die ganze Dauer desselben ausgedehnt, und  $T$  die Schwingungsdauer des Magnets bezeichnen.

Die Stromintensitäten  $i_1$  und  $i$  lassen sich auf folgende Weise ermitteln. Es sei  $e$  die electromotorische Kraft die in einer 1 m langen verticalen Säule eines ruhenden Electrolyten durch die Schwerkraft allein erzeugt wird. Da die electromotorische Kraft eines jeden der Ströme  $i_1$  und  $i$  der Arbeit der entsprechenden mechanischen Kraft proportional ist, so wird sie erstens der Grösse der Kraft selbst proportional sein. Wirkt also statt der Schwerkraft die Trägheit auf einen bewegten Electrolyten, so wird diese electromotorische Kraft unter sonst gleichen Umständen der Beschleunigung proportional sein; zweitens muss sie der Länge der Flüssigkeitssäule proportional sein. Für die Länge Eins (1 Meter) und eine Beschleunigung die derjenigen eines frei fallenden Körpers gleich ist, wird sie gleich  $e$  sein. Folglich haben wir, wenn  $l$  die Länge der Röhre,  $K$  den gesammten Widerstand des Schliessungskreises,  $G$  die



Beschleunigung beim freien Fall,  $-g$  die (negative) Beschleunigung,  $v$  die entsprechende Geschwindigkeit der Röhre bei ihrer gehemmten Bewegung (beim Eindringen in den Sand), beide letztere Grössen zur Zeit  $t$ , bedeuten:

$$i_1 = \frac{el}{K}, \quad i = -\frac{el}{K} \cdot \frac{g}{G} = -\frac{el}{RG} \cdot \frac{dv}{dt}.$$

Setzen wir diese Grössen in die obigen Formeln ein, so erhalten wir:

$$\frac{el}{K} = B \frac{\Theta_1}{2}, \quad -\frac{el}{KG} \cdot \int_{v=\sqrt{2Gs}}^{v=0} dv = B \frac{T}{\pi} \cdot \Theta,$$

$$\text{woraus: } \Theta_1 = \frac{2}{B} \cdot \frac{el}{R}, \quad \Theta_2 = \Theta_1 + \Theta = \frac{2}{B} \cdot \frac{el}{K} \left(1 + \frac{\tau}{T} \frac{\pi}{2}\right),$$

wo  $S$  die Fallhöhe,  $\tau$  die Fallzeit der Röhre bezeichnen.

Die numerischen Werthe der in die Formeln eintretenden Grössen sind die Folgenden. Der Coefficient  $2/B$  fand sich gleich  $1,03 \cdot 10^8$ ; er wurde ermittelt, indem ein bestimmter Bruchtheil eines Daniell (durch passende Abzweigung hervorgebracht), einen Strom in einem bekannten metallischen Widerstand, in welchem auch die Galvanometerrollen mit eingeschlossen waren, erzeugte, wobei die entsprechende Ablenkung des Galvanometers beobachtet wurde; <sup>2/1000</sup> Daniell durch 16044 Siemens gaben nämlich eine Ablenkung von 17,7 Millimeterscalentheilen. Die Länge  $l$  der Röhre, d. h. der Abstand der beiden Electroden, war 1,08 m. Die electromotorische Kraft  $e$  habe ich bei Gelegenheit der früher angestellten Versuche über die Einwirkung der Schwere<sup>1)</sup> berechnet und für das Jodcadmium gleich  $1,6 \cdot 10^{-5}$  Daniell gefunden. Der Widerstand  $K$  wurde durch zwei Methoden bestimmt, deren Genauigkeit für den vorliegenden Zweck, wo es sich lediglich nur um die Grössenordnung des zu erwartenden Effectes handelt, völlig genügend war. Erstens wurde ein constanter Strom von einem Bruchtheil Daniell zuerst durch die Röhre und das Galvanometer allein, dann durch dieselben unter Hinzufügung eines bekannten metallischen Widerstandes geleitet und aus den zwei Ablenkungen des

1) Colley, Pogg. Ann. 157. p. 624. 1876.



Galvanometers der Widerstand auf bekannte Weise berechnet. Diese Methode ergab für den Widerstand  $R$  der Röhre nebst den Galvanometerrollen den Werth 8375 Siemens. Zweitens wurde statt des Stromes von einer äusseren Quelle der durch die Ungleichheit der Electroden hervorgebrachte Strom der Röhre selbst benutzt; es fand sich  $R = 8328$ . Die Uebereinstimmung des Resultats dieser zweiten Methode mit dem der ersten innerhalb der möglichen Fehlergrenzen beweist, dass der Strom im zweiten Fall keine, oder wenigstens keine erheblichen Abweichungen von dem Ohm'schen Gesetze zeigte, wie es bei sehr schwachen Strömen und nicht ganz polarisationsfreien Electrolyten der Fall sein kann. Als Mittelwerth wurde in runder Zahl  $R = 8350$  angenommen. Die Fallhöhe der Röhre war 1,72 m, woraus sich die Fallzeit  $\tau$  zu 0,59 Sec. berechnet. Setzen wir alle die Werthe in die Formeln ein, so erhalten wir in Millimeterscalentheilen:

$$\Theta_1 = 0,35. \quad \Theta_2 = 0,94.$$

Der Versuch, so oft er auch wiederholt wurde, ergab stets dasselbe Resultat, das mit dem theoretisch soeben berechneten, so gut als zu erwarten war, übereinstimmte. Es zeigte sich zuerst immer eine Ablenkung im Sinne eines niedersteigenden Stromes, die zwar klein, aber noch deutlich sichtbar war, und die man auf etwa 0,2 bis 0,3 mm schätzen konnte, dann eine Elongation nach der entgegengesetzten Richtung von 0,6 bis 0,8 im Mittel, also etwa 0,7 mm, von der ursprünglichen Gleichgewichtslage gerechnet. Die ganze zweite Schwingung zwischen den zwei extremen Lagen des Magnets war also ungefähr 1 mm, eine Grösse, die selbst bei unruhigem Zustande des Magnets niemals zu verkennen war. Um zu controliren, dass die Ablenkungen nicht etwa von einer Erschütterung des Bodens durch das Fallen der Röhre herrührten, wurde das Galvanometer isolirt und die Röhre fallen gelassen; es zeigte sich dabei nicht die geringste Bewegung des Magnets; auch hatte ein Umlegen des Commutators eine Umkehrung aller entsprechenden Ablenkungen zu Folge, was jedenfalls beweist, dass letztere durch Ströme hervorgebracht werden. Folgender zufälliger Umstand steigerte meine Ueberzeugung, dass die beobachteten Ströme

wirklich die theoretisch vorausgesehenen sind, zur völligen Gewissheit. Der eigene Strom der Röhre wechselte nämlich im Laufe der Versuche sein Vorzeichen. Im Beginn war er ein aufsteigender und hatte eine Intensität von etwa 40 Millimeterscalentheilen; in zwei bis drei Tagen hatte er bis Null abgenommen und ging in einen niedersteigenden über, welcher allmählich bis zu einem Maximum von etwa 30 mm anwuchs, um dann wieder langsam abzunehmen. Welches aber auch die Intensität und das Vorzeichen dieses Stromes waren, die Ablenkungen beim Fallenlassen der Röhre blieben ungeändert und hatten die theoretisch vorausgesehene Richtung. Wäre die Erschütterung der Röhre, also etwa eine Aenderung der Polarisation ihrer Electroden die Ursache derselben, so müssten sie ihr Zeichen mit dem Strome der Röhre wechseln, was nicht der Fall war. Ich will noch bemerken, dass ein andauerndes Rütteln der Röhre immer nur ein geringes und ganz allmähliches Anwachsen dieses Stromes hervorbrachte;<sup>1)</sup> die Abnahme war ebenfalls eine allmähliche, und überhaupt hatte die Erscheinung ein ganz anderes Aussehen, als die Schwingungen beim Fallenlassen der Röhre.

Wie wir gesehen haben, stimmt der beobachtete Effect mit dem berechneten der Grössenordnung und dem relativen Werthe der ersten und zweiten Ablenkung noch überein, doch ist er etwa um ein Viertel kleiner. Der Grund dieser Abweichung liegt ohne Zweifel darin, dass die Berechnung auf Voraussetzungen beruht, die nur annähernd richtig sind. Namentlich ist in der Auswerthung der electromotorischen Kraft  $e$  eine Correction vernachlässigt worden (wegen der Unmöglichkeit, sie auch nur annähernd genau zu bestimmen, worauf ich an der betreffenden Stelle<sup>2)</sup> aufmerksam machte), welche einen nicht unerheblichen Werth haben kann. Die electromotorische Kraft  $e$  wird aus der

1) Ich erlaube mir, hier zu widerholen, dass es für das Gelingen dieser Versuche unerlässlich ist, dass die Flüssigkeit möglichst gasfrei sei und die Röhre vollkommen erfülle. Auch dürfen in ihr keine suspendirten festen Theilchen vorhanden sein.

2) l. c.



Grösse der Arbeit bei der Ueberführung der Ionen berechnet, wobei vorausgesetzt wird, dass diese Ueberführung im Vacuum stattfinde, während sie in Wirklichkeit innerhalb einer Flüssigkeit vor sich geht. Es muss hier also das archimedische Princip angewendet werden, wodurch die Arbeit und die ihr proportionale electromotorische Kraft kleiner ausfallen müssen. Zweitens haben wir angenommen, dass die Röhre frei fällt; wegen der complicirten Form des Gestells muss ihre Bewegung durch den Luftwiderstand nicht unbedeutend verzögert werden. Endlich haben wir die Schwingungen des Magnets als ungedämpft angesehen, was auch nur annähernd richtig ist. Alle diese Ursachen müssen eine Abweichung in demselben Sinne hervorbringen, d. h. die beobachteten Ausschläge des Galvanometers müssen kleiner als die berechneten ausfallen.

Ich erlaube mir daher, aus dem Vorhergehenden den Schluss zu ziehen, dass der Versuch die Existenz einer electromotorischen Kraft direct bestätigt, welche von einer Trägheit der Ionen herrührt, und die ich mit der Maxwell'schen Kraft  $Y_{me} = -d(dT_{me}/dy)/dt$  identificiren muss, da sie unter den von diesem Forscher vorausgesehenen Bedingungen auftritt und den von ihm im § 577 seines Werkes aufgestellten Gesetzen folgt. Damit ist auch dargethan, dass in der Energie  $T_{me}$  wenigstens diejenigen Glieder, von welchen sich jedes auf einen Leiter bezieht, welche also nach Maxwell's Bezeichnung Producte von  $x$  und  $y$  mit demselben Indices enthalten, einen von Null verschiedenen Werth haben können, wenn die betreffenden Leiter Electrolyte sind, und die Bewegung der Ionen in ihnen in dem oben erörterten Sinne unsymmetrisch ist. Auf eine Existenz der übrigen Glieder (mit verschiedenen Indices von  $x$  und  $y$ ) deutet bis jetzt nichts hin; die aus ihnen entspringenden Kräfte würden eine neue Kategorie von Fernwirkungen darstellen, die, wie es Maxwell bemerkt, von denen der Electrodynamik und der Induction im gewöhnlichen Sinne gänzlich verschieden sein würden.

Die vorliegende Experimentaluntersuchung ist im physikalischen Institut der Universität Berlin angestellt worden. Ich ergreife diese Gelegenheit, um dem Director desselben,



Hrn. Geheimrath Helmholtz, sowie den Hrn. Assistenten Dr. Hagen und Dr. Hertz für die wohlwollende Unterstützung, die mir bei der Ausführung der Arbeit stets zu Theil geworden ist, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mai 1882.

**IV. *Das electriche Leitungsvermögen  
der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure und die  
Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure;  
von W. Kohlrausch.***

(Hierzu Taf. I Fig. 1 — 6.)

Das electriche Leitungsvermögen der Mischungen von Wasser und Schwefelsäure bietet vor dem anderer Säuren ein erhöhtes Interesse. Aus seinen Aenderungen mit Temperatur und Procentgehalt der Lösungen liefert es nämlich Anhaltspunkte zu einer Anzahl von Schlüssen auf den Zusammenhang zwischen electriche Leitung, deren Temperaturcoefficienten, Zähigkeit, chemischer Constitution, Erstarrungstemperatur etc.

In eingehender Weise sind Leitungsvermögen und zum Theil Zähigkeit der Schwefelsäure bis zu ihrer Sättigung ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> und Grotrian<sup>2)</sup> untersucht worden. F. Kohlrausch kam durch diese und andere Untersuchungen zu dem Schluss<sup>3)</sup>, dass flüssige chemische Verbindungen als solche bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder doch sehr schlecht electrolytisch leiten, und dass bessere Leitung erst durch Mischung verschiedener Verbindungen bedingt wird. Wasser und Schwefelsäureanhydrid ( $\text{SO}_3$ ) bilden nun bekanntlich mehrere nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen, sogenannte Hydrate. F. Kohlrausch hat bereits nachgewiesen, dass den Hydraten  $2\text{HO} + \text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  Minima des Lei-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, p. 233. 1876.

2) Grotrian, Pogg. Ann. **160**, p. 238. 1877.

3) l. c. p. 270 u. Wied. Ann. **6**, p. 165. 1879.

tungsvermögens entsprechen. Es fragt sich nun, ob, wenn man den Gehalt an  $\text{SO}_3$  noch weiter zunehmen lässt, den Zusammensetzungen von Schwefelsäure und Wasser, welche Hydrate ( $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3$  u. s. w.) bilden, sich auch ferner noch Minima des Leitungsvermögens zuordnen.

Ich habe, um diese Frage zu entscheiden, von 96procentiger Schwefelsäure (96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 78,37%  $\text{SO}_3$ ) beginnend, das Leitungsvermögen in seiner Abhängigkeit vom Procentgehalt und der Temperatur der Lösungen bis über das als Pyroschwefelsäure bezeichnete Hydrat ( $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ ) hinaus verfolgt.

#### Messungsmethoden.

Die Widerstandsmessung geschah in der Wheatstone'schen Brücke mit Wechselströmen. Als Stromerzeuger functionirte ein durch vier Leclanché'sche Elemente getriebener Helmholtz'scher Schlittenapparat. Beobachtet wurde mit Fernrohr, Spiegel und Scala an einem von F. Kohlrausch construirten Electrodynamometer.<sup>1)</sup> Ich übergehe die nach bekannten Grundsätzen getroffene Anordnung der Versuche. Die Fehlergrenze für die Bestimmung der Widerstände lag selten oberhalb 0,1%.

Ganz frei von Selbstinduction fand sich der Rheostat nicht. Unter Zuhülfenahme eines zweiten Rheostaten ergab sich jedoch, dass für die im Mittel angewendete Stromstärke die in der Selbstinduction begründeten Fehler der Widerstände bis zu 100 S.-E. unmerklich waren. Die der grösseren Widerstände wurden ermittelt und in Rechnung gesetzt.

Zur Aufnahme der Schwefelsäure dienten Glasgefässe<sup>2)</sup>, (Fig. 6) mit platinirten Platinelectroden, deren Form sich von einer der von F. Kohlrausch<sup>3)</sup> beschriebenen nur dadurch unterscheidet, dass statt der verschliessenden Stöpsel Hohlschliffe *h* mit capillaren Ausgängen angesetzt waren. Dieselben haben den Zweck, die durch den Strom bei grossen

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 15. p. 556. 1882.

2) Die von mir benutzten Glasgefässe wurden von Hrn. Wiegand in Würzburg angefertigt.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 6. Taf. I Fig. 2. 1879.

Widerständen bedingte beträchtliche Erwärmung der Säure in dem Verbindungsrohr *b* der beiden Flaschen *aa* mehr auf die ganze Masse der Säure zu vertheilen. Man setzte nämlich die eine Capillare durch Kautschukleitung mit einem der Hand des Beobachters erreichbaren Gummiball in Verbindung. Durch einen gelinden Druck auf den Ball wird die Flüssigkeit in der zunächst liegenden Flasche herab und durch das Verbindungsrohr in die andere Flasche getrieben. Mit Nachlassen des Druckes steigt die Flüssigkeit auf beiden Seiten wieder auf die gleiche Höhe. Auf diesem einfachen Wege kann man die Flüssigkeit während der Messung in fortwährender Bewegung erhalten. Um die Luftfeuchtigkeit, die überhaupt das Arbeiten mit den starken Säuren ausserordentlich erschwert, fern zu halten, standen die Capillaren je durch ein Rohr mit anhydrischer Phosphorsäure und eines mit Chlorcalcium mit der Aussenluft, resp. mit dem Gummiball in Verbindung.

Die Gefässe mit den Säuren tauchten während der Untersuchung in ein grosses, heizbares Oelbad, welches ebenfalls gerührt wurde. Die Temperatur des Bades wurde an zwei Thermometern mit bekannten Correctionen abgelesen. Ihre Kugeln lagen dicht an dem Verbindungsrohr der Widerstandsgefässe an.

Die Widerstandscapacitäten der Gefässe, d. h. der Widerstand, den sie mit Quecksilber gefüllt haben würden, wurde mit Hülfe einer Lösung von Bittersalz (17,3%) und mit 16,6 procentiger Essigsäure auf Grund der von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> ermittelten Zahlen bestimmt. Es ergaben sich zu Anfang, im Laufe und zu Ende der Messungen folgende Werthe.

## Gefäss Nr. 1.

	I.	II.	III.	Datum
$C_2H_4O_2$	0,002 95	0,000 719	0,000 228	20. Nov. 1881
16,6%	—	0,000 718	0,000 228	16. Mai 1882
$MgSO_4$	0,002 94	0,000 719	0,000 229	22. Nov. 1881
17,3%	0,002 94	0,000 721	0,000 227	10. Jan. 1882
	0,002 96	—	—	16. Mai 1882

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Phys. 4. Aufl. p. 207.



Bei einem vierten Gefäss, welches für Flüssigkeiten von sehr grossem Widerstande beide Electroden — an ihrem oberen und unteren Ende durch die Glaswand geschmolzen — in derselben Flasche enthielt<sup>1)</sup>, zeigte sich die Höhe der Füllung von sehr bedeutendem Einfluss auf den Widerstand. Es wurde daher mit Hülfe einer aussen aufgeätzten Millimetertheilung die Abhängigkeit der Widerstandscapacität von der Höhe der Füllung ermittelt.

Nach dem Platiniren der Electroden durch Berühren derselben mit reinem Zink in einer Platinchloridlösung von etwa 1% zeigten die Gefässe zunächst scheinbar starke Aenderungen der Capacität, die auf allmähliche Lösung von Einschlüssen von Platinchlorid oder Chlorzink in dem niedergeschlagenen Platinmohr zu schieben sind. Denn nach sorgfältigem Auswässern und wiederholtem, stundenlangem Durchleiten von Wechselströmen zeigte sich die Capacität völlig constant.

Als wesentlich polarisationsfrei erwiesen sich die Gefässe dadurch, dass sie bei langsamen und schnellen Gänge des Schlittenapparates, sowie bei Anwendung schwacher und starker Ströme<sup>2)</sup> keine scheinbare Aenderung der Capacität zeigten.

#### Herstellung und Behandlung der Säuren.

Sämmtliche untersuchte Säuren wurden durch eine Mischung von drei Ausgangssäuren hergestellt. Dieselben enthielten resp. 78,37%  $\text{SO}_3$  (96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 89,14%  $\text{SO}_3$  (109,20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (cf. p. 75), und das dritte Ausgangsmaterial war feste, weisse Schwefelsäure, sogen. Schwefelsäureanhydrid ( $\text{SO}_3$ )<sup>3)</sup>, wahrscheinlich auch noch etwas Wasser enthaltend.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. Taf. I Fig. 3. 1879.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 6. 1879.

3) Ein mit 100 g sogenannter  $\text{SO}_3$  gefülltes, von Kahlbaum bezogenes geschlossenes Glasrohr wurde ca. 70 Stunden lang auf etwa 70° erhitzt, aber der Inhalt schmolz nur langsam und partiell (cf. R. Weber, Pogg. Ann. 159. p. 313. 1876) eine grosse Menge gallertartiger Verbindung von  $\text{SO}_3$  mit sehr wenig Wasser blieb zurück. Als einmal zufällig die Temperatur des Wasserbades auf 85° stieg, war in kaum einer Stunde alles geschmolzen. Sehr häufig beobachtete ich, dass die bei

Die Procentgehalte der Säuren wurden durch folgendes der chemisch-analytischen Methode an Bequemlichkeit überlegene, an Sicherheit wohl mindestens gewachsene Verfahren ermittelt. Ein Glasgefäß von der in Fig. 1 gezeichneten Form, beiderseits mit Glasstöpseln verschlossen, wird auf der einen Seite mit der zu analysirenden Schwefelsäure, auf der anderen mit Wasser in gewogenen Quantitäten beschickt, sodass beim Mischen etwa 50procentige Säure entstehen muss. Ist die Säure bei Zimmertemperatur fest, so wird durch langsame Destillation des erhitzten Wassers in die mit Eis gekühlte Schwefelsäure in dem festgeschlossenen Gefäß die Säure verflüssigt und sodann durch behutsames abwechselndes Uebergiessen der Säure zum Wasser, des Wassers zur Säure und Kühlen der erhitzten Lösung die völlige Mischung bewirkt. Aus dem spec. Gewicht der Lösung, das theils mit Hülfe eines eingetauchten Glaskörpers, theils mit einem später zu beschreibenden Pyknometer bestimmt wurde, ergab sich aus völlig genügend übereinstimmenden Angaben von F. Kohlrausch und von Bineau der Procentgehalt der Mischung und daraus rückwärts der der Ausgangssäure.

Verschiedene nach dieser Methode ausgeführte Analysen derselben Säuren differirten nie um mehr als 0,1 Proc. Wiederholt wurde zur Controle der Procentgehalte die Methode der Fällung der Säure als  $\text{BaSO}_4$  herangezogen. Die Unterschiede der Bestimmung nach der obigen Mischungsmethode und der directen Analyse blieben ebenfalls fast immer unterhalb 0,1 Proc. des Gehaltes an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

In den Tabellen über Procentgehalte habe ich die zweite Decimale deshalb noch angegeben, weil sie bei einigen aus der Mischung zweier benachbarten Säuren in bekanntem Verhältniss — ohne nochmalige Analyse — berechneten Procentgehalten für die relativen Werthe von Bedeutung sind.

Mit wenigen Ausnahmen stiessen die Säuren je nach

etwa  $68^\circ$  in der Flüssigkeit schwimmende Gallerte bei höherer Temperatur untersank, bei niedriger wieder an die Oberfläche emporstieg. Erstarrten der völlig geschmolzenen Masse erfolgte bei Zimmertemperatur erst im Laufe längerer Zeit.



dem Procentgehalt mehr oder weniger dichte Nebel aus, welche bekanntlich durch Abgabe von  $\text{SO}_3$  und Ueberführung derselben an feuchter Luft in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen. Da sie das Arbeiten mit dem äusserst hygroskopischen Material sehr erschwerten, auch beim Umgiessen der Säuren den Procentgehalt wesentlich hätten verringern können, wurde alles Umfüllen der Säuren mittelst eines mit Glashähnen verschliessbaren Gifthebers bewerkstelligt.

Dass sämtliche Hähne und Schiffe ohne Fettdichtung, dass die Widerstandsgefässe und Glasflaschen stets nur auf das sorgfältigste getrocknet zur Verwendung kamen, dass die Säuren immer gut mit Glasstöpseln verschlossen unter dem Exsiccator aufbewahrt wurden, brauche ich kaum zu erwähnen.

Eine Anzahl der Säuren enthielten etwas schweflige Säure. Um mich davon zu überzeugen, ob von derselben ein Einfluss auf das Leitungsvermögen zu befürchten sei, sättigte ich einige der Säuren mit schwefliger Säure durch dauerndes Einleiten derselben, fand aber nur eine unwesentliche Abnahme des Leitungsvermögens.

#### Beobachtungen und Resultate.

Die Beobachtung geschah meistens nach dem bekannten Interpolationsverfahren, bei welchen aus zwei Einstellungen, die zu zwei dem wirklichen Widerstand beiderseits benachbarten Werthen gehören, und dem beobachteten Nullpunkt der Widerstand berechnet wird. Ausnahmsweise wurden bei hohen, rasch sich ändernden Temperaturen abwechselnd Temperatur und Widerstand in ihrem Gange verfolgt.

Die Grenzen der Temperaturen, innerhalb deren beobachtet wurde, waren sehr verschieden;<sup>1)</sup> stets wurden aber mindestens drei Beobachtungen für dieselbe Säure bei nahe bei  $18^\circ$  gelegenen Temperaturen gemacht. Zum Theil war auch den Messungen bezüglich der Temperatur eine untere Grenze durch Erstarren der Säuren gesetzt. Jedoch gelang es meistens, durch langsames Abkühlen der frisch in die

1) cf. Tabelle I. p. 75.



Widerstandsgefäße eingegossenen Säuren dieselben bedeutend zu überschmelzen. Waren sie aber einmal im Gefäß erstarrt gewesen, so wurden die wieder geschmolzenen Säuren meist schon bei höherer Temperatur fest.

Im Folgenden habe ich die Säuren geordnet nach wachsenden Procentgehalten mit ihren Hauptconstanten tabellarisch zusammengestellt. In der Tabelle I bedeutet  $k_{18}10^8$  das auf Quecksilber von 0° bezogene Leitungsvermögen der Säure bei 18°, multiplicirt mit  $10^8$ ;  $\alpha$  ist der Temperaturcoefficient erster Ordnung für 18°,  $\beta$  der Temperaturcoefficient zweiter Ordnung, sodass das Leitungsvermögen bei der Temperatur  $t$  sich darstellt als:

$$k_t = k_{18} [1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2].$$

Um den Ueberblick über den Procentgehalt der Säuren zu erleichtern, gebe ich sowohl die Gehalte an  $\text{SO}_3$  als die zugehörigen an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an. Die über 100 hinausgehenden Procentzahlen der letzteren Columnne bedeuten, dass man der Säure den 100 übersteigenden Betrag der Procentzahlen an Wasser zusetzen müsste, um sie ganz in das Hydrat  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  umzuwandeln.

Tabelle I.

Nr.	% $\text{SO}_3$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	$k_{18}10^8$	$\alpha$	$\beta$	Temp.- Grenzen
1	78,37	96,00	877	0,025	0,00020	17—44°
2	79,08	96,87	790	0,028	—	15—22
3	79,26	97,09	750	0,028	—	17—19
4	79,33	97,18	773	0,027	—	14—19
5	80,34	98,42	553	0,027	0,00022	15—38
6	80,88	99,08	337,4	0,028	—	17—19
7	81,17	99,44	199,0	0,028	0,00021	16—40
8	81,29	99,58	147,2	0,029	0,00025	14—36
9	81,35	99,66	100,3	0,032	—	16—19
10	81,42	99,74	80,0	0,037	0,00040	15—37
		Minimum				
11	81,43	99,75	74,6	0,040	—	15—19
12	81,45	99,78	82,3	0,036	—	15—22
13	81,46	99,79	109,0	0,031	—	13—18
14	81,47	99,80	104,0	0,032	0,00034	14—34
15	81,55	99,90	132,5	0,031	0,00030	15—38
Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$			81,63%	$\text{SO}_3$		

Nr.	$\frac{\circ}{\text{SO}_3}$	$\frac{\circ}{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$k_{18} 10^8$	$\alpha$	$\beta$	Temp.- Grenzen
16	81,75	100,14	175,0	0,030	0,00026	16—37°
17	81,80	100,21	185,6	0,030	—	14—37
18	81,96	100,40	202,2	0,031	0,00020	16—46
19	82,15	100,63	222,2	0,033	—	17—19
20	82,53	101,12	251,8	0,031	—	13—21
21	82,69	101,30	257	0,031	0,00019	18—35
22	83,33	102,08	270	0,031	0,00020	16—38
Maximum						
23	84,51	103,53	253	0,032	0,00023	16—41
24	86,21	105,61	129,0	—	—	18
25	87,84	107,61	86,8	0,039	0,00042	17—39
26	88,32	108,19	60,5	0,040	—	16—19
27	88,73	108,7	43,2	0,047	0,00050	16—42
28	88,85	108,85	38,0	0,049	0,00055	9—49
29	89,14	109,20	33,2	0,050	0,00057	21—45
30	89,58	109,74	23,6	0,054	0,00065	17—55
31	89,88	110,04	17,65	0,054	0,00065	17—40
Hydrat $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ 89,89% $\text{SO}_3$						
32	90,11	110,38	13,05	0,056	0,00077	16—40
33	90,67	111,20	7,18	0,0614	0,00091	16—40

Um ausserdem einen Ueberblick zu geben, inwieweit die aus den vorstehenden Temperaturcoefficienten berechneten Leitungsvermögen mit den beobachteten in Einklang stehen, gebe ich, um nicht durch Anführung aller Beobachtungen zu ermüden, eine bestimmte Auswahl aus den beobachteten Werthen. In der nachfolgenden Tabelle II finden sich die berechneten Werthe der Leitungsvermögen für die in der Gesamtfolge mit den Nummern 1, 8, 15, 22, 29, 33 bezeichneten Säuren.

Tabelle II.

Temp.	$k \cdot 10^8$		Fehler in %	Temp.	$k \cdot 10^8$		Fehler in %
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
Nr 1. 96,00% $\text{H}_2\text{SO}_4$				Nr. 8. 99,58% $\text{H}_2\text{SO}_4$			
$k_{18} 10^8 = 877; \alpha = 0,025; \beta = 0,00020$				$k_{18} 10^8 = 147,2; \alpha = 0,029; \beta = 0,00025$			
17,0°	854,5	854,9	+0,05	14,15°	130,7	131,3	+0,46
18,38	888,4	885,5	-0,33	18,5	149,5	149,3	-0,13
18,42	884,4	886,5	+0,24	21,8	163,9	163,9	±0,00
21,7	959,3	960,3	+0,10	30,0	204,1	203,7	-0,20
30,8	1198	1187	-0,92	36,3	240,1	237,6	-1,04
37,3	1368	1365	-0,22				
43,7	1564	1558	-0,37				

Temp.	$k \cdot 10^5$		Fehler in ‰	Temp.	$k \cdot 10^5$		Fehler in ‰
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
Nr. 15. 99,90 ‰ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $k_{18} 10^5 = 132,5$ ; $\alpha = 0,031$ ; $\beta = 0,00030$				Nr. 29. 109,20 ‰ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $k_{18} 10^5 = 33,2$ ; $\alpha = 0,050$ ; $\beta = 0,00057$			
14,5°	118,2	118,6	+0,34	21,35°	39,00	38,97	-0,08
17,4	129,5	130,1	+0,46	23,5	42,88	42,90	+0,04
20,2	141,3	141,7	+0,29	25,7	47,12	46,72	-0,85
22,7	153,4	152,7	-0,47	29,2	54,03	54,17	+0,26
27,5	175,2	175,1	-0,06	34,6	66,62	65,98	-0,97
33,4	205,0	205,1	+0,05	39,4	78,52	77,37	-1,46
38,3	233,9	232,3	-0,69	44,7	94,82	91,03	-4,00
Nr. 22. 102,08 ‰ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $k_{18} 10^5 = 270,1$ ; $\alpha = 0,031$ ; $\beta = 0,00020$				Nr. 33. 111,20 ‰ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $k_{18} 10^5 = 7,19$ ; $\alpha = 0,0614$ ; $\beta = 0,00091$			
15,7°	250,7	251,1	+0,16	16,3°	6,45	6,45	±0,00
18,1	253,7	254,4	+0,28	17,7	7,09	7,05	-0,56
17,1	262,5	262,6	+0,04	19,0	7,58	7,63	+0,66
20,15	287,9	288,4	+0,18	22,2	9,09	9,11	+0,22
23,4	317,5	316,8	-0,22	25,2	10,69	10,69	±0,00
28,7	364,6	365,9	+0,36	26,9	11,53	11,62	+0,08
34,6	420,8	423,7	+0,69	33,1	15,52	15,34	-1,16
37,9	461,7	458,1	-0,78	40,4	20,98	20,34	-3,05

Die bei höheren Temperaturen vorwiegenden negativen Vorzeichen der Fehler der beobachteten gegen die berechneten Werthe, die auch in den hier nicht mitgetheilten Beobachtungsreihen sich vorfinden, scheinen darauf hinzuweisen, dass sich bei Einführung nur zweier Temperaturcoefficienten die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Temperatur mit um so weniger Anschluss an die Beobachtungen darstellen lässt, je kleiner das Leitungsvermögen selbst, d. h. (cf. p. 81) je grösser seine Aenderung mit der Temperatur überhaupt ist.

Zunächst sehen wir aus der Tabelle I<sup>1)</sup> dass das Leitungsvermögen der Schwefelsäure für 18° von 78,37 ‰  $\text{SO}_3$  (96 ‰  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bis 81,43 ‰  $\text{SO}_3$  (99,75 ‰  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) schnell abfällt, ebenso schnell zuerst bei weiter zunehmender Concentration wieder ansteigt, ein Maximum bei etwa 83,3 ‰  $\text{SO}_3$  (102 ‰  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erreicht, um weiterhin abermals ziemlich steil abzufallen. Bei 88,7 ‰  $\text{SO}_3$  (108,7 ‰  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) wird die Curve allmählich flacher, zeigt aber bei 89,9 ‰  $\text{SO}_3$  (110,11 ‰  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) — derjenigen Con-

1) cf. Curve für 18° ausgezogen, Fig. 2.



centration, welche der reinen Pyroschwefelsäure entspricht — kein Minimum weiter, sondern das Leitungsvermögen scheint sich von da an continuirlich der Null zu nähern. Wie für das Hydrat  $3\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  von F. Kohlrausch nachgewiesen wurde, finden also auch für die möglichen Hydrate<sup>1)</sup>  $\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_3$  u. s. w. keine Minima des Leitungsvermögens statt.

Ich finde das Minimum des Leitungsvermögens in der Nähe des Hydrates  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  zu  $k_{18} 10^8 = 74,6$ , während F. Kohlrausch es zu 80 bestimmte. Jedenfalls leitet schon die nahe gesättigte Schwefelsäure mehr als 92 mal schlechter als die am besten leitende Lösung der Schwefelsäure in Wasser ( $k 10^8 = 6914$ ). Für das zwischen Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure gelegene Maximum erreicht das Leitungsvermögen wieder einen Werth von 270, um dann bis zur Pyroschwefelsäure auf ca. 16 zu sinken. Das ist kaum mehr als der fünfte Theil des Werthes für das erstere Minimum ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); und der geringste beobachtete Werth des Leitungsvermögens [ $k 10^8 = 7,2$  für 90,67%  $\text{SO}_3$  (111,2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )] ist nur etwa der 1000. Theil des ersten oder der 38. Theil des zunächst liegenden Maximums.

Am ausgeprägtesten und merkwürdigsten ist das Minimum des Leitungsvermögens bei dem auch chemisch am besten charakterisirten Hydrat  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ . Der Werth für  $dk/dp$  macht hier einen Sprung; es liegt — wenigstens für die doch möglichst eng gezogenen Grenzen der Beobachtung — eine Unstetigkeit vor in der Curve, die die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Concentration darstellt.

Wenn wirklich den flüssigen chemischen Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur kein Leitungsvermögen zukommt, so liegt in dieser Unstetigkeit gar nichts Befremdendes. Wir können die vorliegende Thatsache einfach so aussprechen: „Das reine Hydrat  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  hat ein äusserst geringes Leitungsvermögen, welches aber schon bei sehr geringen Zusätzen von Wasser oder Schwefelsäureanhydrid bedeutend zunimmt.“ Dann

1) R. Weber, Pogg. Ann. 159. p. 313. 1876.

ergibt sich schon aus der fast allgemein beobachteten Thatsache, dass man bei Zusatz eines löslichen Mittels zu einer einfachen chemischen Verbindung (z. B. Salze oder Säuren zu Wasser) ein verzögertes Anwachsen des Leitungsvermögens erhält<sup>1)</sup> die Nothwendigkeit einer Unstetigkeit ähnlich der hier beobachteten. Wir haben es eben mit zwei verschiedenen Curven zu thun, die beide ihren Ursprung in dem Hydrat  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  haben. Dass hier eine so ausgeprägte Spitze in der Curve sich zeigt, hat seinen Grund nur in der ausserordentlichen Zunahme des Leitungsvermögens bei den geringsten Zusätzen von Wasser oder anhydrischer Säure. Es wächst schon auf das Doppelte des Minimums an bei Hinzufügen von nur etwa 0,17%  $\text{H}_2\text{O}$  oder andererseits von etwa 0,25%  $\text{SO}_3$ , eine Empfindlichkeit, die wohl nur von der des reinen Wassers noch übertroffen wird. Ein ähnliches Verhalten finden wir weder bei dem Hydrat  $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  noch bei  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ .

Wie schon F. Kohlrausch constatirte, fällt das Minimum des Leitungsvermögens nicht genau mit dem Hydrat  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  zusammen, und soweit ich dem Augenschein nach urtheilen konnte, findet es für diejenige Concentration statt, bei der die Schwefelsäure in gewöhnlicher Temperatur zu rauchen, d. h. sich zu dissociiren beginnt.<sup>2)</sup> Bekanntlich lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrat  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  gar nicht darstellen<sup>3)</sup>, sondern ehe die letzten Spuren von Wasser verschwinden, spaltet sich schon ein geringer Theil des Hydrates in seine Componenten  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$ , welche dann zur Entstehung anderer Hydrate Anlass geben. Liesse sich im flüssigen Zustande das betreffende Hydrat ohne Dissociation wirklich erhalten, so müsste sich ein noch weit geringeres Leitungsvermögen finden. Je niedriger aber die Temperatur ist, d. h. je geringer die disso-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159. Taf. V. 1876. — Wied. Ann. 6. Taf. I. 1879.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159. p. 247. 1876.

3) Marignac, Ann. d. chim et de phys. 39. p. 184. 1853. — Dittmar, Zeitschr. f. Chem. 13. p. 1. 1870. — Pfaundler daselbst p. 66.



ciirten Mengen sind, desto näher muss jedenfalls das Minimum des Leitungsvermögens mit dem reinen Hydrat zusammenfallen. Einen experimentellen Beweis dieses Schlusses aus meinen Beobachtungen herzuleiten, ist deshalb nicht thunlich, weil die dissociirten Mengen der Säure nur sehr langsam mit der Temperatur wachsen, also eine entsprechend langsame Annäherung des Minimums für  $k$  mit abnehmender Temperatur an die Concentration des reinen Hydrates zu erwarten ist. Um eine solche zu constatiren, müssten aber einmal mehr Beobachtungen vorliegen und diese in weiteren Temperaturgrenzen angestellt sein, ferner aber die Procentgehalte meiner Lösungen, absolut genommen, und die Temperaturcoëfficienten genauer bekannt sein.

Die auskrystallisirten Säuren leiteten durchweg sehr schlecht, und soweit sich das beurtheilen liess, um so schlechter, je geringer die Flüssigkeitseinschlüsse waren, sodass diesen wohl der geringe und unregelmässig veränderliche Rest des Leitungsvermögens nach dem Festwerden der Säuren zuzuschreiben ist. Es zeigten z. B. die langsam erstarrten

Säuren Nr. .	28	29	30	32
bei d. Temp.	17°	16°	17°	18°
ein $k \cdot 10^8$ .	6,0	4,3	0,2	0,27

Je allmählicher die Krystallisation erfolgte, um so geringer war stets das Leitungsvermögen der festen Säuren. Bei beschleunigter Krystallisation zeigte z. B. die Säure Nr. 28 ein  $k \cdot 10^8 = 8,6$ .

Eine Erscheinung, die mit der Dissociation der Säuren und dem Verdampfen von  $\text{SO}_3$  an der Oberfläche zusammenhängen dürfte, will ich noch kurz erwähnen. Wenn beim Umfüllen mittelst Heber gelegentlich kleine Luftblasen an der Oberfläche der Säuren sich bildeten, so hielten sie sich eine Zeit lang bei den nicht rauchenden Säuren, während sie sofort zerplatzten, sobald die Flüssigkeit auch nur spurenweise rauchte.



Die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Temperatur.

$$k_t = k_{18} [1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2].$$

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Temperaturcoefficienten der Säuren, auf welches auch schon F. Kohlrausch<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hat. Beide Coefficienten zeigen sich nämlich in weit höherem Grade von dem Leitungsvermögen als von dem Procentgehalte der Säuren abhängig. Je kleiner das Leitungsvermögen, desto grösser sind stets die beiden Temperaturcoefficienten. Um davon ein übersichtlicheres Bild zu geben als es die Tabelle I p. 75 zu geben vermag, habe ich in Fig. 3 und 4 die Coefficienten  $\alpha$  (ausgezogen) und  $\beta$  (punktirt) in Coordinatennetze eingetragen. In Fig. 3 bilden die Procentgehalte, in Fig. 4 die Leitungsvermögen die Abscisse, und für  $\beta$  ist der Maassstab in den Ordinaten 100 mal so gross als für  $\alpha$ . Man sieht sofort, dass ein bei weitem engerer Zusammenhang zwischen Leitungsvermögen und Temperaturcoefficienten, als zwischen letzteren und den Procentgehalten der Säuren besteht. Es sind nämlich bei gleichem Leitungsvermögen, unabhängig vom Procentgehalt, die Temperaturcoefficienten fast die gleichen. Nur stellen sich für höhere Procentgehalte die Werthe für  $\alpha$  bei demselben Leitungsvermögen etwas höher. Die von F. Kohlrausch und Grotrian für schwache Säuren gefundenen Coefficienten schliessen sich der obigen Regel nicht an.

Besonders auffällige Aenderungen zeigen auch die Temperaturcoefficienten wieder bei dem Hydrat  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ . Für eine Aenderung der Säure von 98,75 auf 99,75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  steigt  $\alpha$  von 0,028 auf 0,040 an,  $\beta$  von 0,0002 auf 0,0004. Allerdings sinkt gleichzeitig das Leitungsvermögen auf etwa den sechsten Theil seines Betrages. Hier, wie hauptsächlich bei den stärkeren Säuren in der Nähe der Pyroschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) zeigt sich ausserdem die ebenfalls schon von F. Kohlrausch angedeutete Thatsache, dass

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 265. 1876. So weit sie sich vergleichen lassen, sind die Temperaturcoefficienten in guter Uebereinstimmung mit den von F. Kohlrausch und Grotrian bestimmten.

$\beta$  weit schneller wächst als  $\alpha$ . Davon ist die Folge, dass sich bei höherer Temperatur die Maxima und Minima in den Leitungsvermögen relativ<sup>1)</sup> einander mehr und mehr nähern müssen.

Hält man mit allen diesen Thatsachen noch zusammen, dass die erstarrten festen Säuren gar nicht leiten, dass in der Nähe der Hydrate, wo die Minima der Leitungsvermögen stattfinden, der Schmelzpunkt der Säuren stets am höchsten liegt, dass in Zusammenhang damit auch die Zähigkeit oder innere Reibung der Säuren bei gleichen Temperaturen einen höheren Betrag erreicht<sup>2)</sup>, so kommt man um so zwingender zu dem zuerst von G. Wiedemann<sup>3)</sup> und später von F. Kohlrausch<sup>4)</sup> betonten Schluss, dass ein inniger Zusammenhang zwischen dem Reibungswiderstande, den die in der Flüssigkeit wandernden Ionen finden, und dem electrolytischen Leitungswiderstande bestehen muss.

Die Dichtigkeit der gesättigten Schwefelsäure.

Auf den eigenthümlichen Verlauf der Dichtigkeit mit dem Procentgehalt nahe dem Hydrat  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  hat F.

1) „Relativ“ ist hierbei wohl zu beachten, denn trotz der grösseren Temperaturcoefficienten  $\Delta k/k$  sind die absoluten Aenderungen des Leitungsvermögens  $\Delta k$  doch stets um so grösser, je grösser  $k$  selbst ist. In ein Coordinatennetz — Proc. als Abscisse,  $k$  als Ordinate — eingetragen, würden also trotzdem die Maxima der Curven der Leitungsvermögen für constante Temperaturen um so näher zusammenrücken, je niedriger die Temperaturen sind, wie auch die punktirte Curve für 40° Fig 1 zeigt.

	Max. Min.	Max. — Min.
18°	36	263
40°	cc. 32	cc. 330

2) Graham, Phil. Mag. (6) 24.; Grotrian, Pogg. Ann. 160. p. 267. 1877. Ob sich etwa die Zähigkeit auch wie das Leitungsvermögen für die Hydrate stärker mit der Temperatur ändert als in der Nachbarschaft, verdiente vielleicht eine nähere Untersuchung. Es scheint wirklich nach den von Grotrian angestellten Versuchen für Schwefelsäure (Wied. Ann. 8. p. 543. 1879) schon für das Hydrat  $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  ein solches Maximum der Temperaturcoefficienten der inneren Reibung vorzuliegen.

3) G. Wiedemann, Galvanismus. 1. Aufl. I. p. 424. 1861.

4) F. Kohlrausch, Gött. Ber. 15. Jan. 1879.

Kohlrausch<sup>1)</sup> zuerst aufmerksam gemacht. Da mir die Säuren fertig und theilweise mit bekanntem Gehalt zur Hand waren, habe ich die spec. Gewichte derselben noch einmal bestimmt. So lange sie nicht rauchten, konnte diese Messung in einem kleinen Becherglase mittelst eingetauchten Glaskörpers so rasch geschehen, dass an eine wesentliche Concentrationsänderung der Säure an der Luft nicht zu denken war.

Zur Bestimmung des spec. Gew. der rauchenden Säuren wurde ein Pyknometer von 65,7 ccm Inhalt benutzt. Der Theilwerth des mit einer Millimetertheilung versehenen Halses von beiläufig 6 mm Durchmesser wurde durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Durch Einsenken des mit einem Glasschliff verschlossenen Pyknometers in ein Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen konnten gleichzeitig sehr leicht und einfach die Ausdehnungscoefficienten  $\gamma$  der Säuren bestimmt werden. Das Pyknometer wurde frisch geblasen, und ich hätte lange auf Constantwerden seines Volumens warten müssen. Ich bestimmte daher das Volumen durch Wägung mit Wasser vor und nach jeder Wägung mit Schwefelsäure. Jede beträchtliche Erwärmung des Pyknometers gab sich durch eine regelmässige, dauernde Volumenschwankung zu erkennen. Die Differenzen der spec. Gewichte für die mit Glaskörper und Pyknometer untersuchten Säuren überstiegen niemals zwei Stellen der vierten Decimale.

Tabelle III.  $\Delta_t = \Delta_{18} [1 - \gamma(t - 18)]$ .

% $H_2SO_4$	Dichtigkeit $\Delta_{18}^0$	$\gamma$	% $H_2SO_4$	Dichtigkeit $\Delta_{18}^0$	$\gamma$
96,00	1,8372	0,00055	Minimum		
96,87	1,8385	0,00055	99,79	1,8381	—
Maximum			99,98	1,8422	0,00057
98,00	1,8379	0,00055	100,20	1,8467	—
98,67	1,8372	—	101,12	1,8610	0,00057
99,08	1,8359	—			
99,43	1,8348	—			

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159. p. 243. 1876. Wied. Ann. 8. p. 675. 1879.



Man sieht aus der vorstehenden Tabelle, sowie aus der Curve Taf. I (Fig. 5), dass die Dichtigkeit der Schwefelsäure bei 97 Proc. ein Maximum 1,8385 erreicht, dann langsam gegen das bei etwa 99,5 Proc. gelegene Minimum (1,8348) abfällt, um bei weiter zunehmendem Procentgehalt der Säure wieder sehr rasch zu wachsen; bei 101 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (82,4 Proc.  $\text{SO}_3$ ) ist sie bereits 1,86 geworden. Die vorstehenden Zahlen sind in genügender Uebereinstimmung mit den von F. Kohlrausch ermittelten Werthen.

Wie es scheint, fällt das Minimum der Dichtigkeit nicht mit dem des Leitungsvermögens genau zusammen, sondern tritt um einige Zehntel Proc. eher ein, als das letztere. Leider fehlte es mir an bekanntem Material, um den Gang der Curve zwischen 99,4 und 98,8 Proc. genauer zu verfolgen. Jedenfalls ist somit das Vorhandensein eines Maximums der Dichte für 97 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welchem sich nothwendig das Minimum anschliessen muss, wiederholt und unzweifelhaft festgestellt.

Zum Schluss möchte ich noch einige Beobachtungen anführen, die ich am Leitungsvermögen des Wassers anstellte. Im August des vorigen Jahres war ich in der Lage, in einem in Tyrol etwa 1600 m hoch gelegenen Sommeraufenthalt grössere Quantitäten Regenwasser aufzufangen, und es schien mir interessant, festzustellen, ob das von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> an meteorischem Wasser in Darmstadt beobachtete, meist relativ grosse Leitungsvermögen lediglich den durch die Nähe der Stadt und der Industrie bedingten Verunreinigungen der Luft zuzuschreiben sei. Das scheint nun thatsächlich der Fall zu sein.

Weitab auf der Windseite der zwei auf Stunden im Umkreise einzigen Häuser stellte ich häufig, wenn es schon längere Zeit geregnet hatte ein sorgfältig gereinigtes Stöpselglas mit grossem Trichter ganz frei und mindestens 1 Meter über dem mit Gras bedeckten Erdboden auf. Die Gläser wurden, nachdem sie gefüllt und mit Glasstöpsel geschlossen

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 8. 1875.

waren, mit Pergamentpapier verbunden, und der Inhalt kam im Anfang des Decembers nachdem er etwa 120 Tage mit den Glaswänden in Berührung und auf der Reise geschüttelt war, zur Untersuchung.

Es fand sich Folgendes:

Flasche Nr.	Temperatur	$k \cdot 10^{10}$
1	18,5°	3,4
2	19,2	4,1
	18,5	3,8
	16,6	3,3

Jetzt nach acht Monate langem Stehen in Glasflaschen zeigt das Wasser aus Flasche Nr. 1 ein  $k \cdot 10^{10} = 5,8$  bei 18°. Das geringste Leitungsvermögen, welches F. Kohlrausch nach sorgfältigster und langwieriger Destillation mit Ausschluss von Glaswänden erhielt, war  $k \cdot 10^{10} = 0,7$ , während durch Berührung mit Glas das Leitungsvermögen bei einem anderen Wasser in vier Monaten von 1,5 auf 5 stieg. Man darf also wohl schliessen, dass das hier in Frage stehende Regenwasser vor Berührung mit den allmählich sich etwas lösenden Glastheilen, bezüglich der Reinheit mit dem von F. Kohlrausch dargestellten destillirten Wasser annähernd auf gleicher Stufe stand.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg, Juni 1882.

**V. Die specifischen Wärmen der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter sich und mit Wasserstoff;  
von Karl Strecker.<sup>1)</sup>**

Nach der von Kundt und Warburg in einem früheren Bande dieser Annalen<sup>2)</sup> und von mir in meiner ersten Abhandlung beschriebenen Methode habe ich das Verhältniss

1) Fortsetzung der Abhandlung über die specifischen Wärmen des Chlor-, des Brom- und des Jodgases Wied. Ann. 13. p. 20. 1881.

2) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 157. p. 353. 1876.



$k$  der specifischen Wärmen bestimmt für die Gase HCl, HBr, HJ, JCl und JBr.

In der Versuchsanordnung habe ich nur eine Aenderung eintreten lassen, die ich hier beschreiben will.

Bei den Versuchen in höherer Temperatur als  $100^{\circ}$  hatte ich früher an beiden Enden des Heizkastens zur Controle und Regulirung der Temperatur Quecksilberthermometer eingeführt; ich ersetzte dieselben nunmehr durch kleine Luftthermometer, deren Gefässe 100 und 160 ccm fassten; die beweglichen Schenkel der abschliessenden Quecksilbersäulen konnten vor verticalen in Millimeter getheilten Holzmaassstäben verschoben werden.

Die beiden Luftthermometer wurden zugleich mit dem grossen Luftthermometer, das ich in meiner ersten Arbeit beschrieben, mit trockener Luft gefüllt; hierbei beobachtete ich genau das dort angegebene Verfahren. Mit der neuen Füllung des grossen Thermometers bestimmte ich den Ausdehnungscoefficienten der Luft zu 0,003 669.

Zur Berechnung der Versuche benutzte ich nach wie vor die von dem grossen Thermometer angegebenen Temperaturen. Ich habe schon früher erwähnt, dass die Ablesungsfehler bei diesem Thermometer sehr gering sind; sie betrugen bei einer vollständigen Bestimmung höchstens  $\frac{1}{2}^{\circ}$ . Beträchtlich grösser sind dieselben bei den kleinen Thermometern; doch dürfte auch hier ihr Einfluss den Betrag von  $2^{\circ}$  schwerlich erreichen, da dies einen Ablesungsfehler von über 3 mm voraussetzen würde.<sup>1)</sup>

Die beiden Hülftthermometer ermöglichten eine bei

1) In meiner früheren Abhandlung ist mir an einer Stelle, a. a. O. p. 31 oben, ein Fehler unterlaufen; es muss dort heissen: „als Mittel aus vier Versuchen erhielt ich“ [für den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases]:

$$\gamma = 0,000\,024.$$

Auf derselben Seite unten kehrt die Zahl  $\gamma$  wieder; es ist auch hier 0,000 024 statt 0,000 040 zu setzen. Infolge dieser Aenderung leidet die Temperaturberechnung an einem kleinen Fehler, der bei den Versuchen Nr. 15—26 (Jod und Brom) in den Werthen von  $k$  eine Vergrösserung um 0,004 bis 0,009 hervorbringt; die richtigen Mittelwerthe von  $k$  für Jod und Brom werde ich am Schlusse dieser Abhandlung geben.



weitem bessere Controle und Regulirung der Temperatur im Heizkasten, als die früher verwandten Quecksilberthermometer, deren Correctionen und sehr grosse Aenderungen bei längerem Gebrauche in hohen Temperaturen eine ziemlich beträchtliche Unsicherheit der Controle bewirkten. Ich regulirte die Heizflammen so lange, bis die drei Luftthermometer dauernd (etwa 15 Minuten lang) dieselbe Temperatur anzeigten; die Schwankungen der Angaben des grossen Luftthermometers durften während dieser Zeit nicht mehr als  $\frac{1}{2}^{\circ}$  betragen, die der kleinen Thermometer waren meistens ebenso gering. Erst wenn diese Constanz der Temperatur erreicht war, erregte ich den Apparat zum Tönen. Die nachfolgende Tabelle gibt für die Versuche bei  $200^{\circ}$  die Temperaturen zur Zeit der Anstellung der Versuche; dieselbe zeigt, dass in der That der Zweck der Regulirung erreicht war:

G das grosse } Luftthermometer.  
I u. II die kleinen }

Nr. der Versuche	Temperaturen in $^{\circ}\text{C}$ .			Constanz der Thermometer in Min.
	G	I	II	
104	202	200	204	22
105	204	203	209	15
106	203	200	199	16
107	196	195	197	15
108	198	197	195	16
109	203	199	201	13
114	195	193	193	18
115	215	213	216	15

#### Darstellung der Untersuchungsmaterialien und Füllung der Apparate.

Die Darstellung der Gase HCl, HBr und HJ geschah in der Weise, dass die Entwicklungsgefässe und Trocknröhren für die Gase direct mit dem zu füllenden Apparat und der Pumpe verbunden wurden. Zunächst wurden alle zu dieser Zusammenstellung gehörigen Räume mehrmals ausgepumpt und mit trockener Luft ausgespült, schliesslich möglichst evacuirt; dann wurde die nach der Pumpe führende Verbindung gesperrt, die Reaction zur Darstellung des Gases

in dem ausgepumpten Entwicklungsgefäß eingeleitet, der Apparat mit dem über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Gase gefüllt und zugeschmolzen. Die Einzelheiten der Anordnung waren bei den verschiedenen Gasen folgende:

1. Chlorwasserstoff. Derselbe wurde einmal aus Chlornatrium und Schwefelsäure, das andere mal aus Phosphortrichlorid und Wasser dargestellt. Der Apparat zur Darstellung nach der ersten Methode war folgender: Ein Cylinder von 15 cm Länge und 3 cm Durchmesser, unten rund zugeschmolzen, oben in eine etwa 0,3 cm weite Röhre sich fortsetzend, trug nahe an seinem oberen Ende einen unter circa

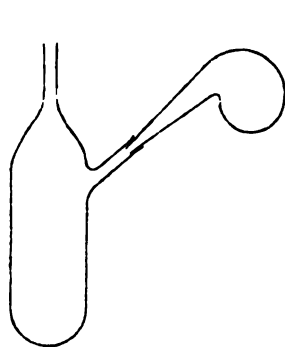


Fig. 1.

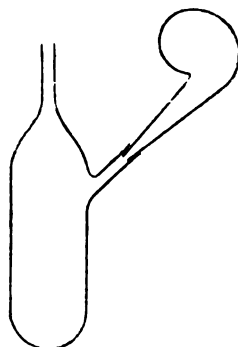


Fig. 2.

45° aufsteigenden seitlichen Fortsatz von 1,5 cm Durchmesser und 6 cm Länge. In diesen war eine eben so weite Röhre eingeschliffen, die an ihrem anderen Ende retortenartig aufgeblasen war. In den Cylinder brachte ich concentrirte Schwefelsäure, in die Retorte Chlornatrium und setzte letztere so an den seitlich aufsteigenden Arm des Cylinders, dass der Retortenbauch, der das Chlornatrium enthielt, nach unten ging. War dann alles ausgepumpt, und sollte die Reaction eingeleitet werden, so brauchte man nur die Retorte um 180° in dem Schliff zu drehen; das Chlornatrium fiel dann in den Retortenhals und konnte durch sanftes Klopfen zur Schwefelsäure gebracht werden.

Zur Darstellung aus  $\text{PCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  schmolz ich abge-

wogene Mengen beider Reagentien ( $H_2O$  im Ueberschuss) luftfrei in dünnwandige Glasröhren ein und brachte sie in einen Cylinder, der durch einen Hahn verschlossen werden konnte und von der Röhre, die ihn mit Trockenröhre, Apparat und Pumpe verband, leicht abzunehmen und wieder anzusetzen war. Zunächst wurde derselbe mit dem Apparat zugleich ausgepumpt, dann geschlossen, von der Verbindung abgenommen und die im Innern befindlichen Glasröhren mit den Reagentien durch Schütteln zerbrochen. Darauf wurde der Cylinder wieder angesetzt, die inzwischen mit Luft gefüllten Verbindungsröhren wieder ausgepumpt, der Weg nach der Pumpe gesperrt und der das Gas enthaltende Cylinder mit dem ausgepumpten Apparat in Verbindung gesetzt.

2. Bromwasserstoff. Auch dieses Gas stellte ich auf zwei Methoden dar, aus Bromkalium und concentrirter Phosphorsäure, und aus Phosphortribromid und Wasser. Die Phosphorsäure erhielt ich aus verdünnter officineller Säure durch starkes Eindampfen, das Phosphortribromid stellte ich dar durch Zusammenbringen abgewogener Mengen Phosphor und Brom in Schwefelkohlenstoff und darauf folgende sorgfältige Fractionirung. Darstellung des Gases und Füllung der Apparate waren im übrigen dieselben wie bei Chlorwasserstoff.

3. Jodwasserstoff. Derselbe wurde aus Phosphorjodid und Wasser dargestellt; die erstere Verbindung bereitete ich durch Zusammenbringen der abgewogenen Mengen Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff, Abdestilliren des letzteren bei  $100^\circ$  und Wegpumpen der letzten Spuren desselben mit der Quecksilberluftpumpe, während der Jodphosphor im Wasserbade auf  $60^\circ$  erwärmt wurde. Die übrigen Einzelheiten sind dieselben wie die bei Chlorwasserstoff beschrieben.

Ausser dem zu füllenden Apparat war mit den Gasentbindungsgefässen und der Pumpe ein Cylinder von 100 bis 200 ccm Inhalt verbunden, der zugleich mit dem Apparat gefüllt wurde, und dessen Füllung zur Prüfung der Reinheit des Gases diente.



Auf die Reinheit der zur Darstellung der Gase gebrauchten Ausgangsmaterialien hatte ich die nöthige Sorgfalt verwandt, sodass ich voraussetzen durfte, dass ich HCl, HBr und HJ jeden ohne Beimengung der anderen erhielt. Die Anwesenheit anderer Gase liess sich leicht durch Absorption des zu prüfenden Gases in Wasser nachweisen. Zu letzterem Zwecke diente der eben erwähnte Probecylinder welcher zugleich mit dem Apparat gefüllt und zugeschmolzen wurde; die zugeschmolzene Spitze desselben wurde dann unter siedendem Wasser abgebrochen und das eingeschlossene Gas, HCl, HBr oder HJ, absorbirt; es blieb immer nur ein sehr geringer Theil des Gases unabsorbirt, dessen Volumen, Druck und Temperatur ich bestimmte. Das Volumen des absorbirten Gases ermittelte ich durch Auswägen des Probecylinders mit Wasser, die Dichtigkeit theils durch Fällung der absorbirten Gasmengen mit Silberlösung (bei HJ), theils (bei HCl und HBr) durch Beobachtung von Druck und Temperatur vor dem Zuschmelzen des Probecylinders an einem mit diesem und dem Apparat in Verbindung stehenden Quecksilbermanometer und in die Nähe gehängten Thermometern.

Damit erhielt ich zugleich auch die jedesmalige Dichtigkeit der Füllungen der Apparate, da dieselbe mit der Dichte des im Probecylinder enthaltenen Gases übereinstimmt. Nur bei Apparat XIV war dies nicht der Fall: diesen Apparat hatte ich mit XIII zugleich an die Pumpe gesetzt; da ich dem ersteren eine beträchtlich geringere Dichte der Füllung geben wollte, als dem letzteren, füllte ich zunächst nur die Verbindungsrohren aus dem das Gas enthaltenden Cylinder, den ich sogleich wieder schloss; dann füllte ich aus den Verbindungsrohren beide Apparate, schloss XIV ab und füllte zuletzt XIII aus dem Entwicklungscylinder; die Dichte der Füllung von XIII wurde direct bestimmt; die von XIV liess sich dann aus den Volumenverhältnissen der Apparate und Verbindungsrohren berechnen.

Der nicht absorbirte Theil des im Probecylinder enthaltenen Gases war wohl meist atmosphärische Luft, bei HJ wohl auch Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$ . Die nachfolgende Ta-

belle giebt für die neun Apparate, die zu den Versuchen mit HCl, HBr und HJ gedient haben, das Verhältniss des nicht absorbirten zum absorbirten Theil des Gasvolumens, beide auf dieselben Verhältnisse des Druckes und der Temperatur reducirt; daneben den procentischen Einfluss der Verunreinigung auf die Gasdichte des im Apparat enthaltenen Gases, unter der Voraussetzung, dass die Dichte des beigemengten Gases nahe gleich 1 war, wie die von Luft und  $\text{PH}_3$ .

Formel u. Darstellungsmethode der Gase	Nr. der Apparate	Verhältniss des nicht absorbirten zum absorbirten Volumen.	Einfluss der Beimengung auf die Gasdichte in Proc.	
HCl aus	NaCl	XVIII	0,0013	0,03
	PCl <sub>3</sub>	XIX	0,0008	0,02
	NaCl	XXIII	0,0024	0,05
HBr aus	PBr <sub>3</sub>	XV	0,0017	0,1
	KBr	XVI	0,0015	0,1
	KBr	XVII	0,0030	0,2
HJ aus	PJ <sub>3</sub>	XII	0,0091	0,7
	PJ <sub>3</sub>	XIII	0,0054	0,4
	PJ <sub>3</sub>	XIV		

Die Beimengungen von Gasen geringeren specifischen Gewichtes bewirken eine Verkleinerung der Gasdichte des im Apparat eingeschlossenen Gases; durch Einsetzen der Gasdichte des reinen Gases in die Formel für  $k'$  muss daher letztere Grösse etwas zu gross ausfallen.

Die Bestimmung der Mengen der verunreinigenden Gase ist indess keine sehr sichere. Die im Probecylinder unabsorbirt gebliebenen Gasmengen waren immer sehr gering, 0,1 bis 0,4 ccm von Zimmertemperatur und Atmosphärendruck, sodass eine kleine Luftmenge, die aus dem absorbirenden Wasser frei wurde, die Verunreinigung viel beträchtlicher erscheinen liess, als sie es in der That war. Das Wasser strömte in den Probecylinder nur durch eine enge Oeffnung; das Gas wurde fast plötzlich absorbirt, und es befand sich über dem Wasser ein luftleerer Raum, in welchen während der zum Füllen des Cylinders nöthigen Zeit, einviertel bis zwei Minuten, aus dem Wasser immerhin etwas

Luft austreten konnte, die dann nicht wieder absorbirt wurde. Bei Apparat XII hatte ich, abweichend von dem später beobachteten Verfahren, die Spitze des Probecylinders unter Wasser von ca.  $40^{\circ}$ , das vorher ausgekocht worden, abgebrochen; beim Eindringen des Wassers in den Cylinder bemerkte ich aufsteigende Blasen, die wahrscheinlich von etwas Luft herrührten, die aus dem Wasser austrat. Dies wird wohl die Ursache davon sein, dass ich für den Betrag der unabsorbirbaren Beimengung für diesen Apparat eine so grosse Zahl fand.

Die Zahlen der letzten Columnne der vorhergehenden kleinen Tabelle sind demnach so aufzufassen, dass sie angeben, um wieviel höchstens die Gasdichten der Füllungen der Apparate kleiner waren, als die der reinen Gase, und um wieviel höchstens das aus den Versuchen erhaltene  $k'$  infolge des Einsetzens der Dichte des reinen Gases in die Formel zu gross geworden ist.

Als Schmiermittel für Glasschliffe und Hähne bediente ich mich während des Arbeitens mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  einer Mischung von Vaseline<sup>1)</sup> und Paraffin zu gleichen Theilen. Dieselbe ist so weich wie Hahnfett und ist chemisch fast indifferent; während das gewöhnlich gebrauchte Hahnfett von  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  unter Zersetzung der letzteren tief braun gefärbt wird, zeigte die angewandte Mischung selbst in Berührung mit  $\text{HJ}$  kaum eine Spur von Färbung. Dagegen steht die Vaseline-Paraffin-Mischung dem Hahnfett an Zähigkeit und Klebrigkeit weit nach; es bedarf deshalb beim Gebrauche der ersteren grösserer Sorgfalt, um Hähne und Schliffe dicht zu machen.

Chlorjod. Zur Darstellung dieses Körpers wandte ich das von Bornemann<sup>2)</sup> angegebene Verfahren an. In einen langhalsigen Kolben brachte ich 101 g Jod und leitete trockenes Chlorgas auf das letztere; nachdem sich so viel  $\text{ClJ}$  und  $\text{Cl}_3\text{J}$  gebildet hatte, dass das Chlorgas nicht mehr auf das noch unverbundene Jod wirken konnte, destillirte

1) Weisse Virginia-Vaseline von Hellfrisch & Co. in Offenbach.

2) Bornemann, Inaug.-Diss. Tübingen 1877. Lieb. Ann. 189. p. 183. 1877.



ich die flüchtigeren Theile des Kolbeninhaltes bei ca. 150° im Oelbade ab und leitete auf den Rückstand von neuem Chlorgas; das neue Produkt wurde ebenfalls fractionirt; es blieben noch 9 g Jod im Kolben. Die beiden Destillate wogen zusammen 111 g; ich brachte sie zusammen in einen Fractionirkolben, dessen Hals sich oberhalb der Ablaufröhre in eine enge lange Röhre fortsetzte, in welche sich das zu verwendende Thermometer eben ohne Zwang einschieben liess; es wurde in dieser Röhre durch dünne Platindrähte gehalten, die Röhre selbst oben durch einen Kork geschlossen. Die zu fractionirende Flüssigkeit wurde durch die enge Röhre eingegossen, ehe man das Thermometer einschob. Bei dieser Einrichtung gelangte keine Spur der destillirenden Flüssigkeit an den Kork.

Aus diesem Kolben fractionirte ich die dargestellte Flüssigkeit und fing einen mittleren Theil von 65 g, der von 104,5—107,0° (uncorrigirte Angaben des Thermometers) überging, für sich auf. Im Kolben blieben noch etwa 10—12 g Jod, sodass im ganzen, abgesehen von den Verlusten 80—82 g Jod in ClJ verwandelt wurden; die berechnete Menge ist 102—104 g, ich erhielt im ganzen 99 g ClJ.

Von dem mittleren Theil des Destillates, der auch bei Füllung der Apparate verwandt wurde, führte ich zwei Analysen aus, indem ich abgewogene Mengen der Substanz in sehr verdünnter schwefliger Säure löste und mit Silber ausfällte; nachstehend gebe ich die erhaltenen Zahlen, welche die Reinheit des Products beweisen:

ClJ	AgCl + AgJ gefunden	berechnet nach den Stas'schen Atomgewichten.
1,0110 g	2,3549	2,3555
0,7862 g	1,8286	1,8317

Sämmtliche Gewichte sind durch Doppelwägung und Reduction auf den leeren Raum erhalten.

Bromjod. Auch hier wandte ich das Bornemann'sche Verfahren an. 112 g Jod und 76 g Brom wurden in einen Cylinder gebracht, im Wasserbade auf 50° erwärmt und 2 $\frac{1}{2}$  Stunden lang ein Strom trockener Kohlensäure durchgeleitet, um das überschüssige Brom wegzunehmen; ich erhielt von diesem Körper 180 g, während die berechnete Menge 182 g ist.

Wie die später anzugebenden Zahlen mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen lassen, zersetzt sich das Bromjod schon bei längerem Erwärmen auf 100° ziemlich stark; ich unterliess es deshalb, Analysen der Substanz auszuführen, da die Darstellung derselben genügende Sicherheit für Reinheit bot. Die grosse Unbeständigkeit des Gases veranlasste mich, nur eine geringe Anzahl von Versuchen anzustellen, da eine grössere Genauigkeit des Resultats doch nicht zu erreichen war.

Als Dichten der untersuchten Gase habe ich die aus den Moleculargewichten berechneten Dichten genommen; ich schreibe deshalb die Formel für  $k$ :

$$\frac{k'}{k} = \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{m'}{28,87} \cdot \frac{1}{d},$$

$$k' = \frac{1,4053}{28,87} \cdot \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{m'}{d},$$

worin  $m'$  das Moleculargewicht des untersuchten Gases ist; die übrigen Bezeichnungen sind die in meiner ersten Abhandlung gebrauchten.

Die Dichte des Bromwasserstoffs fand Löwig<sup>1)</sup> zu 2,71; diese Zahl weicht von dem theoretischen Werthe der Dampfdichte, 2,80 stark ab; da Löwig die Dichte und das Atomgewicht des Broms erheblich zu klein angibt, war ich versucht, auch die Richtigkeit seiner Zahl für die Dichte des HBr anzuzweifeln. Ich unternahm daher eine Bestimmung der Dichte dieses Gases durch Wägung von einem Liter Gas bei 0° und verschiedenen Drucken; zu völlig exacten Bestimmungen fehlte mir die Zeit; doch zeigen die nachstehend gegebenen Zahlen, dass die Dichte des HBr bei Atmosphärendruck der theoretischen sehr nahe kommt, und dass dieses Gas vom Mariotte'schen Gesetze beträchtlich abweicht.

Druck	Dichte	Druck	Dichte
690 mm	2,788	216	2,698
622 „	2,789	211	2,706
512 „	2,795	204	2,708
	<u>2,791</u>		<u>2,704</u>

1) Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg 1829. p. 34.

Bei welchem Druck Löwig die Dichte des Gases beobachtet hat, ist aus der citirten Abhandlung nicht zu ersehen.

Die folgende Tabelle gibt für die untersuchten Gase die Moleculargewichte und Dichten.

Namen der Gase	Moleculargew. $m'; H = 1$	Dichte	
		$\frac{m'}{28,87}$	beobachtet
Chlorwasserstoff	36,37	1,260	1,247 <sup>1)</sup>
Bromwasserstoff	80,75	2,797	b. 600 mm 2,79 b. 200 „ 2,70
Jodwasserstoff .	127,53	4,417	4,443 <sup>2)</sup>
Chlorjod . . .	161,90	5,608	5,522 b. 120° <sup>3)</sup>
Bromjod . . .	206,28	7,145	—

Die Messung der Wellen geschah mit dem Comparator, die Berechnung der Wellenlänge nach der Methode der kleinsten Quadrate; jede gebildete Figurenreihe wurde einmal gemessen, nur bei geringerer Zahl oder schlechterer Ausbildung der Wellen zweimal; in letzteren Fällen stimmten die Resultate der beiden Messungen auf 0,01 Proc. bis 0,1 Proc. überein. Die Anzahl der gemessenen Halbwellen betrug im Luftrohre immer circa 30, im Apparat bei HCl etwa 20, bei HBr, HJ und ClJ etwa 30, bei BrJ etwa 35.

#### Einfluss der Röhrenweite.

Nach Kundt<sup>4)</sup> wird die Abnahme der Schallgeschwindigkeit in einem Rohre merklich, wenn der Durchmesser des letzteren nahe gleich der Viertelwelle des benutzten Tones ist. Bei meinen Versuchen mit HBr, HJ, ClJ und BrJ hatte das innere Rohr des Apparates immer einen zwei- bis viermal so grossen, das Luftwellenrohr einen dreimal so grossen Durchmesser, als die Viertelwelle des benutzten Tones in dem betreffenden Gase betrug. Nur bei HCl war das Verhältniss des Durchmessers des inneren Rohres des Apparates zur Länge der Viertelwelle 1,5 bis 1,9 zu 1. Dies

1) Biot u. Arago, Biot, *Traité de phys.* 1. p. 383. 1816.

2) Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de phys.* 91. p. 16. 1814.

3) Hannay, *Journ. of the Chem. Soc.* (2) 11. p. 815. 1873.

4) Kundt, *Pogg. Ann.* 135. p. 369. 1868.



wird indess die Schallgeschwindigkeit nur um wenige Zehntelprocent verkleinern, sodass der aus meinen Versuchen hervorgehende, vom Einfluss der Röhrenweite befreite Werth von  $k'$  für HCl näher an 1,40 liegen wird, als der uncorrigirte Mittelwerth 1,394. Für die übrigen Gase ist der Einfluss der Röhrenweite zu vernachlässigen.

#### Resultate.

Die nachfolgenden Tabellen sind ebenso angeordnet, wie die in meiner ersten Abhandlung. Die erste Tabelle enthält sämtliche Beobachtungsdaten und Resultate meiner Versuche. Die Gesamtzahl der letzteren beträgt 92, von denen auf HCl 22, auf HBr 25, auf JH 27, auf ClJ 11 und auf BrJ 7 entfallen. Die Nummern der Versuche und Apparate bezeichnen die zeitliche Reihenfolge, in welcher dieselben angestellt, resp. angefertigt wurden, und zwar habe ich mit Rücksicht auf die entsprechende Tabelle meiner ersten Abhandlung mit der Versuchsnummer 34 und der Apparatnummer XII zu zählen begonnen.

Bei HJ folgen, wie aus den Zahlen der ersten Columnne ersichtlich, auf die Versuche bei 100° nochmals Versuche bei Zimmertemperatur, eine Vorsicht, welche durch die grosse Unbeständigkeit dieses Gases hervorgerufen war. Bei den Versuchen mit dem ersten Chlorjodapparat bei 100° bemerkt man ein langsames Ansteigen des Werthes von  $k$ , vermuthlich infolge beginnender Dissociation des Gases, indem das gebildete Jod sich grösseren Theiles in fester Form abschied, und das freigewordene Chlor die Dichte des im Apparat enthaltenen Gases verkleinerte. Der letzte der Versuche bei 100°, Nr. 110, ist nach den Versuchen bei 200° angestellt. Die Versuche mit dem zweiten Chlorjodapparat zeigen, dass die Dichte des Gases einen nicht unbeträchtlichen Einfluss hat; der Druck im Apparat Nr. XX ist bei 200° etwa 190 mm, im Apparat Nr. XXI 1330 mm. Da die oben angegebene Gleichung für  $k$  vollkommene Gase voraussetzt, da also der aus der Beobachtung der Schallgeschwindigkeit berechnete Werth von  $k$  um so eher das Verhältniss der spec. Wärmen des Gases sein wird, je näher

letzteres dem vollkommenen Gaszustande ist; so geht daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, dass der mit dem ersten Chlorjodapparat gefundene Werth von  $k$  der Wahrheit ungleich viel näher kommt, als der mit dem zweiten erhaltene. Bei Berechnung des arithmetischen Mittels lasse ich deshalb die mit dem zweiten Apparat angestellten Versuche unberücksichtigt.

Bei Bromjod beobachtet man ein sehr beträchtliches Anwachsen des Werthes von  $k'$  in den drei ersten Versuchen bei  $100^\circ$ . Nach dem Erwärmen auf  $200^\circ$  gab der Versuch wieder einen geringeren Werth von  $k'$ , der indess rasch wieder anwuchs; Versuch Nr. 116 ist der zweite nach der Erwärmung auf  $200^\circ$  wieder bei  $100^\circ$  angestellte Versuch, da der erste misslungen war; zwischen Nr. 116 und 117 wurde der Apparat längere Zeit auf  $250^\circ$  erwärmt, worauf ich wieder bei  $100^\circ$  einen kleineren Werth von  $k'$  erhielt. Es scheint also, als ob auch hier eine Dissociation des Gases stattgefunden hätte, und als ob der grösste Theil des zerfallenen Bromjods bei  $200^\circ$  zurückgebildet worden wäre. Mehrfach beobachtete ich, dass in Versuchen bei  $100^\circ$  die Figuren desselben Wellenzuges ungleiche Längen hatten; der Grund dieser Erscheinung liegt vermuthlich darin, dass der Apparat an dem Ende, welches der Eintrittsstelle des Wasserdampfes in das Heizrohr zunächst lag, zuerst erwärmt wurde, dass das dort vorhandene freie Brom nach dem entgegengesetzten Ende überdestillirte, und so die Dichte des eingeschlossenen Gases sich von Stelle zu Stelle änderte. Theilte man den bei Versuch Nr. 117 im Apparat erhaltenen Wellenzug in drei gleiche Theile, jeden zu elf Halbwellen, so gab der am zuerst erwärmten Ende des Apparates gelegene Theil  $k = 1,303$ , der mittlere  $k = 1,356$  und der letzte  $k = 1,384$ , wenn für alle drei Theile dieselbe Dichte des Gases 7,145 vorausgesetzt wird. Unter diesen Umständen kann den Versuchen mit Bromjod kein grosser Werth beigelegt werden. Der Mittelwerth der gegebenen Beobachtungen ist 1,36; allein aus dem eben Gesagten geht hervor, dass diese Zahl zu gross ist. Der wahre Werth von  $k$  für BrJ wird von 1,33 wahrscheinlich nicht erheblich

abweichen; ich setze deshalb diese Zahl, mit einem Fragezeichen versehen, in den folgenden Tabellen als Werth von  $k$  für BrJ.

Tabelle II zeigt, dass bei den Gasen HCl, HBr und HJ die Aenderung der Dichte und der Temperatur, sowie die Darstellungsmethode des Gases keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf den Werth von  $k$  hat. Die Unterschiede, welche die Zahlen der Tabelle II für ein und dasselbe Gas aufweisen, lassen sich nicht durch Beobachtungsfehler erklären. Die Aenderungen von  $k$  mit Temperatur und Dichte scheinen mir hauptsächlich durch die Abweichungen der untersuchten Gase vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz bedingt zu sein; indessen werden noch andere Ursachen mitgewirkt haben, wie ja auch der Einfluss der Darstellungsmethode des Gases zeigt. Die Unterschiede der in Tabelle II enthaltenen Mittelwerthe (meist je aus vier Versuchen) von  $k'$  für die verschiedenen Temperaturen und Dichten, sowie für die nach verschiedenen Methoden bereiteten Füllungen der Apparate betragen etwa 1—3 Proc.

Tabelle I.

I	II	III	IV	V		VI	VII	VIII	IX
Nummern der Versuche	Nummern der Apparate	Dichte $\frac{\text{mg}}{\text{cm}}$	$\frac{1}{d}$	Temperaturen °C.		$\frac{l'}{l}$	$\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{d}$	$k'$	Schallge- schwindigkeit bei 0° in m
				Luft	unter- suchtes Gas				
Chlorwasserstoff.									
86	XVIII	1,3	1,004	12,9	12,7	0,885	0,786	1,392	293,7
88	"	"	1,004	13,5	13,2	0,885	0,787	1,394	293,9
90	"	"	1,004	13,7	13,4	0,885	0,787	1,394	293,9
92	"	"	1,004	13,8	13,3	0,886	0,789	1,396	294,1
87	XIX	"	,004	13,0	12,8	0,879	0,777	1,375	291,9
89	"	"	,004	13,4	13,2	0,881	0,780	1,381	292,6
91	"	"	,004	13,6	13,3	0,882	0,783	1,386	293,1
93	"	"	,004	13,6	13,4	0,881	0,781	1,383	292,7
118	XXIII	"	,004	20,1	20,4	0,886	0,786	1,392	293,7
119	"	"	1,003	19,0	19,0	0,886	0,787	1,393	293,8
120	"	"	1,003	16,7	16,0	0,884	0,786	1,391	293,6
121	"	"	1,003	19,4	19,0	0,886	0,789	1,397	294,2
94	XVIII	"	1,005	17,4	99,2	1,002	0,787	1,394	293,9
95	"	"	1,005	17,2	99,1	1,005	0,791	1,400	294,5
96	"	"	1,004	15,9	99,1	1,003	0,793	1,403	294,9
97	"	"	1,004	16,1	99,0	1,006	0,792	1,400	294,5



(Fortsetzung von Tabelle I.)

I	II	III	IV	V		VI	VII	VIII	IX
Nummern der Versuche	Nummern der Apparate	Dichte $\frac{\text{mg}}{\text{ccm}}$	$\frac{1}{d}$	Temperaturen °C.		$\frac{l}{l'}$	$\left(\frac{l}{l'}\right)^2 \cdot \frac{r}{r'} \cdot \frac{1}{d}$	$k'$	Schallge- schwindigkeit bei 0° in m
				Luft	unter- suchtes Gas				
98	XIX	1,3	1,004	16,2	99,1	1,003	0,785	1,390	293,5
99	"	"	1,004	16,5	99,1	1,003	0,786	1,392	293,7
122	XXIII	"	1,003	20,1	100,5	1,004	0,794	1,405	295,0
123	"	"	1,004	20,2	100,4	1,001	0,790	1,399	294,4
124	"	"	1,004	19,8	100,5	1,005	0,795	1,407	295,2
125	"	"	1,004	21,0	100,7	1,005	0,799	1,414	296,0
							0,7877	1,394	294,1
							± 0,0007	± 0,001	± 0,1
Bromwasserstoff.									
61	XV	2,9	1,004	16,1	16,2	0,597	0,358	1,406	198,1
63	"	"	1,003	13,7	14,1	0,599	0,359	1,411	198,4
65	"	"	1,004	14,6	14,4	0,599	0,360	1,417	198,8
67	"	"	1,004	14,7	14,6	0,598	0,359	1,412	198,5
68	"	"	1,004	14,6	14,6	0,600	0,361	1,417	198,9
62	XVI	2,5	1,003	13,5	13,5	0,600	0,361	1,420	199,0
64	"	"	1,003	13,8	14,0	0,600	0,361	1,419	199,0
66	"	"	1,004	14,7	14,4	0,599	0,361	1,417	198,9
69	"	"	1,004	14,7	14,6	0,600	0,362	1,422	199,2
78	XVII	0,8	1,003	11,4	11,4	0,604	0,366	1,439	200,4
79	"	"	1,003	11,3	11,4	0,603	0,365	1,434	200,0
80	"	"	1,003	11,2	11,3	0,604	0,365	1,436	200,2
81	"	"	1,003	11,2	11,3	0,603	0,364	1,432	199,9
70	XV	2,9	1,004	14,4	99,5	0,684	0,362	1,423	199,3
71	"	"	1,004	14,8	99,6	0,684	0,363	1,426	199,5
72	"	"	1,004	15,0	99,6	0,684	0,363	1,425	199,4
73	"	"	1,004	15,7	99,5	0,683	0,363	1,428	199,6
74	XVI	2,5	1,004	15,3	99,6	0,686	0,366	1,437	200,3
75	"	"	1,004	15,5	99,5	0,687	0,367	1,441	200,5
76	"	"	1,004	15,3	99,5	0,687	0,367	1,441	200,5
77	"	"	1,004	15,5	99,5	0,687	0,367	1,441	200,6
82	XVII	0,8	1,004	16,5	99,5	0,688	0,369	1,451	201,2
83	"	"	1,004	16,5	99,6	0,690	0,372	1,461	201,9
84	"	"	1,004	16,3	99,6	0,690	0,371	1,458	201,7
85	"	"	1,004	17,0	99,6	0,687	0,369	1,452	201,3
							0,3640	1,431	199,8
							± 0,0005	± 0,002	± 0,1
Jodwasserstoff.									
34	XII	1,6	1,006	21,0	20,9	0,474	0,226	1,403	157,5
35	"	"	1,006	22,0	21,5	0,473	0,225	1,398	157,2
36	"	"	1,006	22,2	22,4	0,475	0,227	1,408	157,8
37	"	"	1,007	22,6	22,5	0,474	0,226	1,405	157,5
38	"	"	1,007	23,1	22,8	0,474	0,226	1,404	157,5
39	"	"	1,007	23,8	23,4	0,473	0,225	1,398	157,2
44	"	"	1,005	21,3	21,0	0,473	0,226	1,400	157,3
45	"	"	1,005	21,6	21,5	0,474	0,226	1,405	157,6
46	"	"	1,005	21,8	21,7	0,473	0,225	1,397	157,1

(Fortsetzung von Tabelle I.)

I	II	III	IV	V		VI	VII	VIII	IX
Nummern der Versuche	Nummern der Apparate	Dichte mg ccm	$\frac{1}{d}$	Temperaturen °C.		$\frac{L'}{l}$	$\left(\frac{L'}{l}\right)^2 \cdot \tau \cdot \frac{1}{d}$	$k'$	Schallge- schwindigkeit bei 0° in m
48	XIII	4,2	1,007	22,0	22,0	0,470	0,223	1,382	156,3
50	"	"	1,007	22,2	22,3	0,471	0,224	1,388	156,6
52	"	"	1,007	22,8	22,7	0,471	0,223	1,386	156,5
54	"	"	1,008	23,1	23,2	0,472	0,224	1,392	156,9
58	"	"	1,008	25,2	24,5	0,471	0,224	1,390	156,7
59	"	"	1,008	25,0	24,6	0,472	0,225	1,395	157,0
60	"	"	1,008	25,3	25,3	0,472	0,224	1,391	156,8
47	XIV	1,0	1,007	21,7	21,6	0,474	0,226	1,404	157,5
49	"	"	1,007	22,1	22,0	0,473	0,225	1,396	157,1
51	"	"	1,007	22,3	22,4	0,474	0,226	1,402	157,4
53	"	"	1,008	23,1	23,2	0,473	0,225	1,399	157,2
40	XII	1,6	1,005	20,3	99,9	0,534	0,226	1,401	157,4
41	"	"	1,005	21,1	99,9	0,533	0,225	1,400	157,3
42	"	"	1,005	21,5	99,7	0,533	0,226	1,402	157,4
43	"	"	1,005	22,4	99,7	0,533	0,226	1,406	157,6
55	XIII	4,6	1,008	23,4	99,9	0,526	0,222	1,377	156,0
56	"	"	1,008	22,2	99,9	0,531	0,225	1,395	157,0
57	"	"	1,007	22,7	99,9	0,530	0,224	1,393	156,9
							0,2250	1,397	157,1
							± 0,0002	± 0,001	± 0,1

## Chlorjod.

100	XX	1,3	1,004	18,6	100,4	0,459	0,165	1,300	134,5
101	"	"	1,005	18,5	100,3	0,460	0,166	1,310	135,1
102	"	"	1,005	19,2	100,4	0,462	0,168	1,322	135,7
103	"	"	1,006	20,9	100,4	0,461	0,168	1,325	135,8
110	"	"	1,003	20,4	100,4	0,460	0,167	1,319	135,5
107	"	"	1,006	23,6	196,4	0,513	0,167	1,317	135,4
108	"	"	1,005	21,6	198,1	0,516	0,167	1,319	135,6
109	"	"	1,005	22,8	203,0	0,519	0,168	1,326	135,9
							0,1670	1,317	135,4
104	XXI	9,0	1,005	20,8	201,9	0,509	0,161	1,270	132,9
106	"	"	1,004	20,1	203,2	0,512	0,162	1,279	133,4
105	"	"	1,004	19,8	204,3	0,511	0,161	1,268	132,9

## Bromjod.

111	XXII	2,0	1,005	19,9	99,8	0,409	0,132	1,325	120,3
112	"	"	1,004	17,6	99,7	0,416	0,136	1,363	122,0
113	"	"	1,004	17,9	99,8	0,420	0,138	1,390	123,2
116	"	"	1,003	17,0	00,1	0,425	0,141	1,411	124,2
117	"	"	1,004	17,8	99,9	0,4 4	0,134	1,348	121,3
114	"	"	1,004	18,9	9 8	0,463	0,135	1,351	121,5
115	"	"	1,004	18,0	214,5	0,470	0,132	1,327	120,4

Tabelle II.

Namen d. Gase .	Chlorwasserstoff				Bromwasserstoff			
Nrn. d. Apparate	XVIII	XIX	XXIII		XVII	XVI	XV	
Dichte $\frac{\text{mg}}{\text{ccm}}$ . .	1,3	1,3	1,3		0,8	2,5	2,9	
Darstellungsart .	NaCl	PCl <sub>3</sub>	NaCl	Mittel <sup>1)</sup>	KBr	KBr	PBr <sub>3</sub>	Mittel <sup>1)</sup>
$k'$ bei $\left\{ \begin{array}{l} 20^\circ . . \\ 100^\circ . . \end{array} \right.$	1,394 1,399	1,381 1,391	1,393 1,408	1,389 1,400	1,435 1,455	1,419 1,440	1,413 1,425	1,422 1,440
Mittel <sup>1)</sup> . . . .	1,397	1,385	1,400		1,445	1,430	1,419	

Namen d. Gase .	Jodwasserstoff				Chlorjod	
Nrn. d. Apparate	XIV	XII	XIII		XX	XXI
Dichte $\frac{\text{mg}}{\text{ccm}}$ . .	1,0	1,6	4,2		1,3	9,0
Darstellungsart .	PJ <sub>3</sub>	PJ <sub>3</sub>	PJ <sub>3</sub>	Mittel <sup>1)</sup>	—	—
$k'$ bei $\left\{ \begin{array}{l} 20^\circ . . \\ 100^\circ . . \end{array} \right.$	1,400 —	1,402 1,402	1,389 1,388	1,397 1,396	100°: 1,315 200°: 1,321	1,272
Mittel <sup>1)</sup> . . . .	1,400	1,402	1,389		1,317	

Auch die beiden noch folgenden Tabellen sind genau wie die entsprechenden Tabellen meines ersten Aufsatzes angeordnet; bei den Gasen Chlor, Brom und Jod habe ich die Correction gemäss der Anmerkung p. 86 eintreten lassen und habe ausserdem die aus den Moleculargewichten abgeleiteten Dichten zur Berechnung verwandt.

In beide Tabellen habe ich die Resultate einer gleichzeitig mit meiner ersten Abhandlung von Hrn. Martini<sup>2)</sup> veröffentlichten Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Chlorgas aufgenommen; auch hier habe ich die theoretische Gasdichte eingesetzt.

1) Dies sind nicht die arithmetischen Mittel aus den beiden Zahlen der Verticalcolumnen, resp. den je drei der Horizontalzeilen, sondern sie sind aus sämmtlichen mit demselben Apparat, resp. sämmtlichen bei derselben Temperatur angestellten Versuchen abgeleitet.

2) Martini, Rivista scient.-industr., 13. p. 146. 181. 1881.



In diesen Tabellen bedeuten:

$c_p$  und  $c_v$  die spec. Wärmen bei constantem Druck, resp. constantem Volumen, wenn das Gas dem Gewichte nach mit Wasser verglichen wird;

$\gamma$  die spec. Wärme bei constantem Volumen, wenn das Gas dem Volumen nach mit Luft verglichen wird, und die spec. Wärme der Luft bei constantem Volumen 0,1684 ist;

$H$  die totale im Gase vorhandene Energie;

$K$  die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleculle.

Tabelle III.

Namen der Gase	Dichten der Gase	$k'$	$k'$ Martini	$c_p$	$c_p$ Regnault	$c_v$	$\gamma$
Chlor . . . . .	2,450	1,323	1,339	0,1155	0,1241	0,0873	0,214
Brom . . . . .	5,525	1,292	—	0,0553	0,0555	0,0428	0,237
Jod . . . . .	8,766	1,307	—	0,0336	—	0,0257	0,225
Chlorjod . . . .	5,608	1,317	—	0,0512	—	0,0389	0,218
Bromjod . . . .	7,145	1,33 ?	—	0,039	—	0,029	0,21
Chlorwasserstoff	1,260	1,394	—	0,1940	0,1845	0,1392	0,175
Bromwasserstoff	2,797	1,431	—	0,0820	—	0,0573	0,160
Jodwasserstoff .	4,417	1,397	—	0,0550	—	0,0394	0,174

Tabelle IV.

Namen der Gase	Chem. Formel	Regnault			Masson			Strecker		
		$k$	$\gamma$	$\frac{K}{H}$	$k$	$\gamma$	$\frac{K}{H}$	$k$	$\gamma$	$\frac{K}{H}$
Sauerstoff . . . .	O <sub>2</sub>	1,40	0,171	0,60	1,40	0,172	0,60	—	—	—
Stickstoff . . . .	N <sub>2</sub>	1,41	0,168	0,62	1,40	0,172	0,60	—	—	—
Wasserstoff . . .	H <sub>2</sub>	1,41	0,167	0,62	1,40	0,172	0,60	—	—	—
Kohlenoxyd . . .	CO	1,41	0,168	0,62	1,41	0,169	0,61	—	—	—
Stickoxyd . . . .	NO	1,40	0,172	0,60	1,39	0,177	0,59	—	—	—
Chlorwasserstoff	HCl	1,42	0,164	0,63	1,39	0,166	0,59	1,39	0,175	0,59
Bromwassertoff	HBr	—	—	—	Martini			1,43	0,160	0,64
Jodwasserstoff .	HJ	—	—	—				1,40	0,174	0,60
Chlor . . . . .	Cl <sub>2</sub>	1,29	0,235	0,44	1,34	0,204	0,51	1,32	0,214	0,48
Brom . . . . .	Br <sub>2</sub>	1,29	0,239	0,43	—	—	—	1,29	0,237	0,44
Jod . . . . .	J <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	1,31	0,225	0,46
Chlorjod . . . .	ClJ	—	—	—	—	—	—	1,32	0,218	0,48
Bromjod . . . .	BrJ	—	—	—	—	—	—	1,33?	0,21	0,50

Der am Schlusse meiner ersten Abhandlung citirte, von Kundt ausgesprochene Satz lässt sich nun noch mehr erweitern:

Die Gase, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, zerfallen bezüglich ihres Verhaltens in thermischer Beziehung in zwei Gruppen. Die eine Gruppe enthält die Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff; die andere die Gase Chlor, Brom, Jod, Chlorjod und Bromjod, wahrscheinlich auch Chlorbrom. In den Molecülen der Gase der ersten Gruppe treten die Atome physikalisch anders mit einander in Wechselwirkung, als in den Molecülen der Gase der zweiten Gruppe.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg i. Els., März 1882.

## VI. *Untersuchungen über die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken; von Sigmund v. Wroblewski.*

### Erster Theil.

#### Das Verhalten der Kohlensäure in Wasser.

##### Erste Abhandlung.

##### Ueber die Verbindung der Kohlensäure mit dem Wasser.

(Hierzu Taf. I Fig. 7—9.)

### § 1. Einleitung.

In der Abhandlung „über die Natur der Absorption der Gase“<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass die Gase wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}$  und atmosphärische Luft bei der Diffusion durch Kautschukmembranen denselben Gesetzen unterliegen wie bei dem Durchgange durch die von Graham untersuchten Graphitplatten; dass die Diffusionsconstante weder von der chemischen Natur des Gases, noch von dem Sättigungscoefficienten, sondern nur von den physikalischen Eigenschaften der Gase

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 8. p. 29—52. 1879.

abhängt, indem sie der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte des Gases umgekehrt proportional ist. Daraus habe ich die Schlussfolgerung gezogen, dass die oben genannten Gase bei der Diffusion durch Kautschuk dieselben Eigenschaften behalten müssen, welche ihren gasförmigen Zustand während des Durchganges durch die porösen nicht absorbirenden Graphitplatten charakterisirt.

Ganz anders stand die Frage über die Natur der Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten. Obgleich Stefan<sup>1)</sup> sich auf ein paar Diffusionsversuche stützend erklärte, dass die Gase in den Flüssigkeiten und speciell die Kohlensäure im Wasser in gasförmigem Zustande bleiben, so schien mir von vornherein diese Behauptung bedenklich zu sein. Abgesehen davon, dass die Stefan'schen Versuche keine reinen Diffusionsversuche — für welche er sie hält — sind, und dass sie auf die von ihm benutzte Weise — wie ich dies gezeigt habe<sup>2)</sup> — weder berechnet noch interpretirt werden dürfen, sprechen sowohl die thermochemischen Thatsachen wie die Volumen- und Dichtigkeitsänderungen des Wassers dafür, dass die Frage hier complicirter sein muss. Aus diesem Grunde habe ich mich am Ende der obenerwähnten Abhandlung entschieden gegen die Stefan'sche Anschauung<sup>3)</sup> erklärt.

Zur Lösung dieser Frage, die mich seit Jahren beschäftigte, und die ich zuerst durch Absorptionsversuche unter hohen Drucken beleuchten wollte, waren aber experimentelle Mittel erforderlich, zu welchen ich in meiner bisherigen Stellung gewiss nicht kommen würde, wenn die liberale Unterstützung von der Seite der K. K. Academie der Wissenschaften in Krakau, der ich hier meinen wärmsten

1) Stefan, Wien. Anz. p. 69. 1878; Phil. Mag. (5) 5. p. 476. 1878. Wien. Ber. 77. 1878.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. 7. p. 14. 1879.

3) Diese Anschauung gehört übrigens nicht Stefan, sondern Dalton, welcher sie in seinem im Jahre 1808 erschienenen Werke: *A new system of chemical philosophy* Manchester 1. p. 197—208, entwickelt hat, an. Sie bildete jahrelang den Gegenstand des Streites zwischen Dalton und seinen Gegnern.



Dank auszusprechen für angenehme Pflicht halte, mich nicht in Stand gesetzt hätte, in Paris den nothwendigen Apparat für hohe Drucke nach meinen Angaben und unter meiner Aufsicht in den Werkstätten von E. Ducretet bauen zu lassen. Ein anderer glücklicher Umstand war es, dass Herr Henry Debray, Mitglied des l'Institut de France, mir auf die liebenswürdigste Weise sein Laboratorium in l'École Normale superieure zu Paris für Ausführung dieser Untersuchung zur Verfügung stellte. Auch ihm sei es mir gestattet, hier dafür meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Für den Ausgangspunkt der Untersuchung habe ich die Kohlensäure gewählt, da wir vorläufig nur für dieses Gas die Hülfszahlen haben, um die unter hohen Drucken angestellten Absorptionsversuche mit hinreichender Annäherung berechnen zu können. Die Versuche mit Wasser zeigten gleich, dass die Kohlensäure unter ganz speciellen Bedingungen ein Hydrat bildet. Die Untersuchung der Eigenschaften des Hydrats, die Feststellung der Curve des „kritischen Drucks“ und vor allem die Nothwendigkeit wegen des hohen chemischen Interesses, die Zusammensetzung des Hydrats zu ermitteln, veranlassten mich die Untersuchungsmethoden weit über alle meine Erwartungen zu entwickeln. Ich war zuletzt im stande, unter dem Drucke von 16 Atmosphären noch 2 mm Queck. Druck zu messen und 0,003 bis 0,004 ccm Gas (bei 0° und reducirt auf eine Atmosphäre) zu schätzen, eine Grösse, die unter solchen Umständen gewiss nie gemessen worden ist. Die Ermittlung der Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser zeigte schliesslich eine merkwürdige Beziehung zwischen der Löslichkeit des Gases und der Bildung des Hydrats. Dadurch war erstens ganz neues Licht auf die Frage nach der Natur der Absorption geworfen und zweitens die Nothwendigkeit erwiesen, von dem Gesichtspunkte der gewonnenen Resultate die Lehre von der Bildung der Hydrate der Gase einer experimentellen Revision zu unterwerfen.

Um dieses mannigfaltige Material übersichtlicher zusammenzugruppiren, und vor allem um die neu geschaffenen

experimentellen Methoden etwas eingehender zu beschreiben, werde ich mich in dieser Abhandlung nur mit dem Hydrat beschäftigen. Die Gesetze der Löslichkeit und die daraus sich ergebenden Consequenzen werden den Gegenstand der zweiten Abhandlung bilden.

## § 2. Der Apparat.

In den Apparaten, die bis jetzt zum Studium der Erscheinungen, welche die Gase unter hohen Drucken darbieten, aus Glas construirt worden sind, bediente man sich ausschliesslich der Capillaren oder der sehr engen oben capillar ausgezogenen Röhren, wie dies z. B. in den Apparaten von Andrews und Cailletet der Fall ist. Die meisten Erscheinungen und darunter die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten können indess in solchen Röhren gar nicht studirt werden. In meinem Apparate ist es zum ersten mal möglich, die Gase auf  $0^{\circ}$  abzukühlen und in Eudiometerröhren von 10—12 mm innerer Weite unter den Druck von 60 Atmosphären zu bringen. Die Fig. 7 zeigt ihn im Durchschnitt in  $1/7,5$  der natürlichen Grösse.

Der Apparat besteht aus zwei Theilen, welche luftdicht miteinander mit Hülfe von sechs Schrauben verbunden werden können. Der untere, aus Eisen gegossene Theil *A* ist ein cylindrisches, zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmtes Gefäss. Er ist unten mit einem Arm *H* versehen, welcher zum Aufschrauben des Luftmanometers *J* dient. Nach oben endet dieser Theil des Apparates mit der Platte *B*, wo der cylindrische Hohlraum des Gefässes sich conisch erweitert, um den dieser Erweiterung genau entsprechenden conischen Ansatz der zweiten gusseisernen Platte *D* aufzunehmen. Die letztgenannte Platte, welche in der Mitte durchbohrt ist, bildet die Unterlage der oberen Hälfte des Apparates, deren wesentlicher Theil ein sehr starker Kystalcylinder *E* ist. Dieser Cylinder, dessen sorgfältig abgeschliffene Enden mit gefetteten Lederringen versehen sind, wird in der in der Figur angegebenen Lage zwischen der Platte *D* und dem aus Messing gegossenen Endstück *F* mit Hülfe von drei eisernen Stangen *GG* gehalten. Diese



Stangen sind in die Platte *D* eingeschraubt und werden oben durch drei Schraubenmuttern sehr fest angezogen, wodurch der vollständig luftdichte Verschluss zwischen dem Cylinder und den beiden Metallstücken erreicht wird. Das Endstück *F* ist auf die aus der Figur ebenfalls zu ersiehenden Weise durchbohrt. Das Ansatzrohr *L* verbindet das Innere des Apparates mit der Cailletet'schen Pumpe, deren Einrichtung und Benutzung hier als bekannt vorausgesetzt wird. Durch den sehr sorgfältig gearbeiteten Schraubenhahn *M* kann das Innere des Apparates luftdicht von der Pumpe abgesperrt werden. *CC* sind die bereits erwähnten sechs Schrauben, mit deren Hülfe man die beiden Theile des Apparates luftdicht miteinander verbindet. Damit sie sich leichter voneinander trennen, wird der conische Ansatz der Platte *D* ein wenig mit Hahnfett geschmiert. *K* ist ein an die Platte *D* angekitteter gläserner Recipient, dessen Zweck ist, den Apparat auf einer bestimmten Temperatur zu halten. Der Recipient ist aus zwei Glascy lindern von verschiedenem Durchmesser hergestellt, die durch einen dünnen Messingring zusammengekittet sind. Soll er mit nicht zu klein geschlagenen Eisstücken und Wasser gefüllt werden, so wird zuerst ein U-förmig gebogener Kupferstreifen<sup>1)</sup> in ihn so eingesetzt, dass die ganze vordere Seite des Krystalcy linders frei vom Eise gehalten wird. Durch das Gemisch von Eis und Wasser geht beständig ein durch das hydraulische Gebläse getriebener Luftstrom, wodurch eine sehr constante Temperatur im ganzen Apparate erhalten wird. Um den Begriff von den Dimensionen des Apparates zu vervollständigen, will ich erwähnen, dass die Höhe des unteren Theils *A* 20, der Durchmesser der Platten *B* und *D* 9,9, die Länge des Krystalcy linders 42, sein innerer Durchmesser 1,5 und seine Wanddicke 0,35—0,4 cm. betragen. Der Krystalcy linder, wenn er fehlerfrei ist, hält die Abkühlung auf 0° und den Druck von 60 Atmosphären noch gut aus.

Der ganze Apparat lässt sich in wenigen Minuten sowohl in beide Theile wie in die einzelnen Stücke auseinander

1) Auf der Figur nicht angegeben.



nehmen, wobei der Recipient *K* nie von der Platte *D* abgenommen zu werden braucht.<sup>1)</sup>

Der Apparat dient zur Aufnahme einer zur Gasmessung eingerichteten, mit dem verschlossenen Ende nach oben gekehrten Eudiometerröhre, welche 60 cm in der Länge und 1,3 bis 1,4 cm im äusseren Durchmesser haben kann. Die Dimensionen des Apparates sind so gewählt worden, dass die in ihm sich befindende Quecksilbermenge ausreicht, um das in der Eudiometerröhre enthaltene Gas unter den Druck von 60 Atmosphären zu bringen, wobei dann das Wasser, welches den Raum zwischen der Eudiometerröhre und dem Krystalcyylinder ausfüllt und zur Vermittelung des Druckes dient, weder in die Eudiometerröhre, noch in das Manometer eindringen kann.

Der Apparat erwies sich beim Experimentiren als sehr einfach und bequem. Ein einziger Beobachter kann ohne fremde Hülfe Theile desselben auseinandernehmen, die Eudiometerröhre einsetzen und den Apparat wieder zusammensetzen. Zum Einsetzen der Eudiometerröhre dient ein kleines Stahlöffelchen (Fig. 8, *A*). Da die Explosionskraft im Apparate — wenn man von 20—30 ccm Gas, mit dem man experimentirt, absieht — nur durch die Compression des Wassers bedingt wird, so ist die Gefahrlosigkeit des Apparates so gross, dass, wenn bei den Versuchen unter dem Drucke von 30—60 Atmosphären der Krystalcyylinder zerplatzt, die ganze Explosion auf das Herausspritzen einiger Tropfen Wasser sich beschränkt. Es ist nie bei den vorgekommenen Explosionen weder der Recipient, noch das in ihm befindliche, dicht am Krystalcyylinder aufgehängte Thermometer beschädigt gewesen.

1) In dem oberen Endstück gerade an der Stelle, wo auf der Figur der Buchstaben *F* sich befindet, ist noch eine Schraube, welche das Innere des Apparates in Verbindung mit der äusseren Luft zu setzen gestattet. Sie war bestimmt, beim Einpumpen des Wassers die Luft aus dem Apparate herauszulassen. Sie erwies sich später als unnöthig, da die Caillietet'sche Pumpe die Bewerkstelligung dieser Operation durch die Röhre *L* mit grösster Leichtigkeit gestattet. Aus diesem Grunde ist sie in der Figur weggelassen.

## §. 3. Die Methode, die Gase unter hohem Drucke zu messen.

Die Gleichungen von der Form:

$$\text{Volumen} \times \text{Druck} = \text{Gasmenge},$$

deren man sich beim Messen der Gase unter dem atmosphärischen oder einem noch geringeren Drucke bedient, verlieren ihre Gültigkeit, sobald man die Gasmengen unter dem höheren Drucke zu messen wünscht. In den Fällen, wo die Verminderung des Volumens stärker ist als die Druckzunahme, liefert das Product aus Volumen und Druck eine zu geringe Gasmenge, und bei einem und demselben Drucke wird der Fehler der Bestimmung um so grösser sein, je niedriger die Temperatur, und je coërcibler das Gas ist. In umgekehrten Fällen, wo die Volumenverminderung schwächer ist als die Druckzunahme, wird die gemessene Gasmenge zu gross ausfallen. Unter solchen Verhältnissen ist also eine exacte Kenntniss der Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur des Gases unentbehrlich, und das Product aus Volumen und Druck muss noch mit einem Coëfficienten multiplicirt werden, welcher eine Function der Temperatur und des Druckes ist und von der Natur des Gases abhängt. Ich will diesen Coëfficienten mit dem Buchstaben  $K$  bezeichnen und der allgemeinen Gleichung für das Messen der Gase die Form:

$$(I) \quad Q = VPK$$

geben, wo  $Q$  die Gasmenge,  $V$  das Volumen und  $P$  den Druck bezeichnen. Bei dem vollkommenen Gase ist  $K = 1$ , bei der Kohlensäure grösser als 1.

Die Berechnung von  $K$  für die Kohlensäure ist Dank den Untersuchungen von Andrews und der empirischen Formel von Clausius sehr einfach. Für ein vollkommenes Gas hat man die bekannte Gleichung:

$$(II) \quad pv = RT,$$

wo  $p$  und  $v$  Druck und Volumen,  $T$  die absolute Temperatur und  $R$  eine Constante bedeuten. Für die Kohlensäure hat Clausius<sup>1)</sup> aus den Versuchen von Andrews folgende Formel aufgestellt:

1) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 348. 1880.



$$(III) \quad p = \frac{R' T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2},$$

wo  $p$ ,  $v$  und  $T$  dieselbe Bedeutung wie in der Gl. (II) haben, und  $R'$ ,  $c$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  Constanten sind. Wählt man als Druckeinheit eine Atmosphäre, als Volumeneinheit dasjenige Volumen, welches die Gasmenge, mit der man zu thun hat, unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei  $0^\circ$  C. einnimmt, und setzt man für den absoluten Nullpunkt  $-273^\circ$  C., so ist  $R = 0,003\,663$ , und für die Constanten der Gl. (III) ergeben sich aus den Andrews'schen Versuchen folgende Zahlen:

$$R' = 0,003\,688, \quad c = 2,0935, \quad \alpha = 0,000\,843, \quad \beta = 0,000\,977.$$

Man erhält  $K$  für die Temperatur  $T$  und den Druck  $P$ , indem man das nach der Gl. (II) diesen Werthen von  $T$  und  $P$  entsprechende Volumen durch dasjenige Volumen dividirt, welches aus der Gl. (III) für dieselben Werthe von  $T$  und  $P$  sich ergibt.

Diese Art  $K$  für die Kohlensäure zu berechnen, ist aber von einer Voraussetzung im Bezug auf die Druckmessung abhängig. Andrews ist nämlich bei der Ableitung des Druckes in seinen Versuchen von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Luft bis zu den grössten in den Versuchen angewandten Drucken, welche bis über zweihundert Atmosphären reichten, dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze folge. Der auf die hier angegebene Weise berechnete Werth von  $K$  ist also nur dann zulässig, wenn der Druck  $P$  mit dem Luftmanometer gemessen wird und wenn bei den Messungen dieselbe Voraussetzung im Bezug auf das Verhalten der Luft gemacht wird.

Ist die zu messende Menge der Kohlensäure während des Versuches bereits auf  $0^\circ$  abgekühlt, und wird  $P$  in Atmosphären und  $V$  in Cubikcentimetern angegeben, so drückt die Gl. (I) die Gasmenge direct in Cubikcentimetern bei  $0^\circ$  und unter dem Drucke einer Atmosphäre aus. Hat aber die Kohlensäure die Temperatur  $\Theta$ , und soll die Gleichung die Gasmenge wieder in demselben Maasse wiedergeben, so muss der Gleichung die Form:

$$(I_a) \quad Q = \frac{V}{1 + \gamma \Theta} P K$$



gegeben werden, wo  $\gamma$  — der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure — ohne Rücksicht auf den Werth von  $P$  gleich 0,00371 ist. Ich muss ausdrücklich betonen, dass hier derjenige Ausdehnungscoefficient zu nehmen ist, welchen die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre besitzt. Die Correction des Resultates wegen der Veränderlichkeit der Ausdehnbarkeit der Kohlensäure mit dem Drucke ist schon durch die Berechnung von  $K$  ausgeführt. Die Einführung von  $\gamma$  als Function des Druckes in die Gl. (I<sub>a</sub>) würde den Sinn der ganzen Correction entstellen.

Die Richtigkeit der Gleichungen (I) und (I<sub>a</sub>) habe ich durch directe Messungen geprüft und bestätigt gefunden. Ehe ich aber zur Beschreibung der darauf bezüglichen Versuche übergehe, muss ich zuerst sagen, wie ich den Druck und die Temperaturen gemessen habe.

#### § 4. Das Manometer.

In der Untersuchung wurden mehrere Manometer benutzt, von denen das Manometer Nr. 4, von Hrn. Alvergnyat in Paris angefertigt und bloß für Drucke von 13 Atmosphären an eingerichtet, ein wahres Kunstwerk der glasbläserischen Geschicklichkeit ist. Da die in dieser Abhandlung zu beschreibenden Untersuchungen hauptsächlich mit diesem Manometer ausgeführt worden sind, so will ich mich hier bloß auf seine Beschreibung beschränken.

Es wurde aus einer Capillare angefertigt, deren Länge ursprünglich etwa 1,3 m betrug. Sie ist sehr schwach conisch und an der Stelle, auf welche alle Ablesungen sich reduciren, fasst ein Centimeter der Capillare 0,13993 g Quecksilber bei 14,6°, woraus sich der Durchmesser zu 0,11462 cm ergibt. Das Volumen dieses Centimeters werden wir weiter als Volumeneinheit des Manometers betrachten. Die Capillare ist gleich an der Stelle, wo sie aus dem Stahlstück des Manometers herausragt, fünfmal olivenförmig aufgeblasen. Das Volumen des so erweiterten und zwischen zwei geätzten Marken eingeschlossenen unteren Theiles der Capillare ist gleich 779,66 Volumeneinheiten. Die Millimetertheilung des Manometers beginnt von der oberen Marke an und be-

trägt (corrigirt) 58,63 cm. Das Manometer functionirt also als eine Röhre von der Länge von 8,3829 m. Für die Reductionen der abgelesenen Längen waren die Tabellen entworfen. Die Ablesungen geschehen nicht von der getheilten, sondern von der hinteren Seite der Capillare aus, wodurch der Stand des Quecksilbers bis auf 0,1 mm mit Sicherheit bestimmt werden kann. Das Manometer ist von einer weiten Glasröhre umgeben.<sup>1)</sup> Sie ist mit Wasser gefüllt, durch welches ein durch hydraulisches Gebläse getriebener Luftstrom beständig hindurchgeht. Ein Thermometer zeigt die Temperatur des Wassers an.

Die Bestimmung der manometrischen Constante, d. h. die Messung der im Manometer enthaltenen Luftmenge geschah auf folgende Weise. Das gut getrocknete cylindrische Gefäss *A* (Fig. 7) wird so weit mit trockenem Quecksilber gefüllt, dass dasselbe durch die Oeffnung des Armes *H* ausfliesst. Das an der Quecksilberluftpumpe mehrere Tage lang getrocknete Manometer wird so angeschraubt, dass die Capillare tief in das Quecksilber hineinkommt, wobei zwischen ihr und der inneren Wand des Armes ein hinreichend grosser, mit Quecksilber ausgefüllter Raum bleibt.<sup>2)</sup> Dank diesem Umstande — wie dies die schärfsten Messungen gezeigt haben — kann die Feuchtigkeit nie in das Manometer eindringen. Ist das Manometer luftdicht angeschraubt, so wird in das Gefäss so viel Quecksilber gegossen, dass es im Manometer ganz nahe an die untere Marke zu stehen kommt. Jetzt wird auf das Quecksilber im Gefäss ein sehr dünnes rundes Glimmerscheibchen (etwa 1,5 cm im Durchmesser) gelegt, welches genau in der Mitte einen senkrecht angekitteten 10—12 cm langen sehr dünnen Glasfaden trägt. Man kann das Scheibchen so auflegen, dass keine Luftblasen zwischen ihm und dem Quecksilber bleiben. Man misst mit dem Kathetometer die Niveaudifferenz zwischen der Spitze des Fadens, der unteren Marke und dem Stand des Quecksilbers im Manometer. Durch wiederholtes Abnehmen und Wiederauflegen des Scheibchens kann man sich überzeugen, dass die

1) Auf der Figur nicht angegeben.

2) Auf der Figur nicht angegeben.



zu messende Niveaudifferenz bis auf 0,1 mm bestimmt werden kann. Ist dies geschehen, so wird in das Gefäss so viel Quecksilber gegossen, dass es aus ihm herausragt; das Scheibchen wird wieder auf das Quecksilber gelegt und die Höhe des Fadens nebst der Dicke des Scheibchens ermittelt. Wie man jetzt die Gasmenge, welche im Manometer enthalten ist, berechnet, braucht nicht auseinandergesetzt zu werden.

Um des Manometers sicher zu sein, habe ich diese Bestimmungen, ohne irgend etwas an ihm zu ändern, von Zeit zu Zeit wiederholt. Um von dem Sachverhalt einen Begriff zu geben, will ich hier folgende Zahlen mittheilen. Das Manometer wurde am 28. Februar d. J. mit neuer Luftmenge gefüllt. Die mit der grössten erreichbaren Schärfe ausgeführten Messungen ergaben, dass diese Menge, reducirt auf 0° und eine Atmosphäre und ausgedrückt in den oben erwähnten für das Manometer angenommenen Volumeneinheiten, betrug:

am 15. März . . .	786,71
„ 7. April . . .	785,18
„ 25. „ . . .	785,58
„ 30. „ . . .	785,4

Ich will hier anführen, dass in den Zeitraum vom 15. März bis 7. April alle in § 9 beschriebenen Analysen, zu deren Ausführung das Manometer gedient hat, fallen und dass zwischen dem 7.—30. April die Luft im Manometer bei den Versuchen, die zur Ausführung kamen, sicher 50000 mal zusammengedrückt gewesen ist, wobei sie gewiss 10000 mal dem Drucke von 40 Atmosphären ausgesetzt gewesen war. Daraus sieht man, dass die atmosphärische Luft durchaus keine schlechte manometrische Substanz ist.

Zur Messung der Drucke, denen die Kohlensäure im Eudiometerrohr ausgesetzt war, diente dem in § 3 Gesagten entsprechend die Formel:

$$(IV) \quad P = A \cdot \frac{1 + \alpha \theta}{x} + \frac{\delta_1 - \delta_2 \pm p - w}{76}$$

wo bedeuten:

$A$  die manometrische Constante (eine von den oben angegebenen Zahlen),



$v$  das von der Luft eingenommene, nach den Tabellen corrigirte und in den Manometereinheiten ausgedrückte Volumen,

$\Theta$  die Temperatur des Manometers,

$\alpha$  den Ausdehnungscoefficienten der Luft (aus Bunsen's Tabelle für  $1 + 0,00366.\Theta$ ),

$\delta_1$  die Capillardepression im Manometer (0,76 cm)

$\delta_2$  die Capillardepression in der Eudiometerrohre,

$\pm p$  die Niveaudifferenz des Quecksilbers im Manometer und im Eudiometerrohr,

$w$  die Spannkraft des Wasserdampfes im Eudiometerrohr (nach Bunsen's Tabellen).

Alles in cm

Die Formel gibt also den Druck  $P$  in Atmosphären.

### § 5. Die Temperaturbestimmungen.

Es erwies sich bei vielen Versuchen als nothwendig, die Temperatur nicht durch die Ablesungen des Thermometers, welches sich im Recipient befand, sondern durch directe Messungen im Innern des Krystallicylinders zu bestimmen. Zu diesem Zwecke musste ein Thermometer construirt werden, dessen Angaben vom Einfluss des Druckes vollständig frei waren. In Fig. 7 ist ein solches nach meinen Angaben von Hrn. Alvergnyat angefertigtes Quecksilberthermometer  $B$  abgebildet. Sein Reservoir ist von einer zweiten Glashülle umschlossen, die den Einfluss des äusseren Druckes vollständig aufhebt. In dem Zwischenraum befindet sich die Luft. Der Thermometer Nr. 3, welches zu den in den §§ 6 und 9 beschriebenen Versuchen diente, ist für die Temperaturen zwischen  $-0,5^{\circ}$  und  $+15^{\circ}$  C. eingerichtet. Sein Stiel ist in Millimeter getheilt. Da 7,39 mm einen Grad ausmachen, so kann man noch  $\frac{1}{70}$  Grad mit Leichtigkeit ablesen. Das Thermometer zeigt mit grosser Annäherung die Temperatur bereits in fünf Minuten. Die Form, welche ihm gegeben worden, ist aus der Fig. 7 ersichtlich. Sie hat den Zweck, zu gestatten, das Thermometer mittelst eines Zwirnsfadens mit dem Eudiometerrohr  $E$  zusammenzubinden. Die Röhre muss in solchem Falle die in der Fig. 7 abgebildete Form haben.

§ 6. Experimentelle Prüfung der Gleichungen des § 3 für das Messen der Gase unter hohen Drucken.

Alle zu den definitiven Versuchen benutzten, von Hrn. Alvergnyat angefertigten Eudiometerröhren waren in Millimeter getheilt und mit Quecksilber bei 0° calibrirt. Sowohl bei den Calibrirungen wie bei allen in diesen Untersuchungen vorkommenden Gas- und Flüssigkeitsmessungen wurde der Raum zwischen der Meniscusfläche und der an die Kuppe horizontal gelegten Tangentialebene gleich  $\frac{1}{2}\pi r^2 c$  gesetzt, wo  $r$  den aus den Calibrirungen berechneten Radius der Röhre, und  $c$  die Höhe des Meniscus bedeuten.

Die zu den Versuchen benutzte Kohlensäure wurde aus Marmor mit verdünnter Salzsäure in den nach der Angabe von H. Sainte-Claire Deville eingerichteten Apparaten entwickelt. Sie war — wie dies zahlreiche Analysen und die Bestimmung der Liquefactionsdrucke zeigten — nicht schlechter und in vielen Fällen reiner als diejenige, deren sich Andrews bei seinen Versuchen bediente.<sup>1)</sup> Alle Eudiometerröhren waren am offenen Ende etwas nach innen zusammengezogen, um leichter mit dem Finger verschlossen werden zu können. Sie wurden immer mit der Kohlensäure auf die Weise gefüllt, dass man in die mit dem offenen Ende nach oben gehaltene Röhre das Gas aus dem engen Röhrchen, welches tief in die Eudiometerröhre reichte, einströmen liess. Diese Methode der Füllung — wie die Analysen ergaben — ist, wenn sie vorsichtig gehandhabt wird, vollständig sicher. Soll das Rohr nur zum Theil mit Kohlensäure gefüllt werden, so wird eine entsprechende Menge des Quecksilbers zuerst hineingelassen, das Rohr mit Kohlensäure gefüllt und mit dem Finger verschlossen. Nachdem das im Rohr befindliche Quecksilber durch Schütteln in der Kohlensäure von der absorbirten Luftmenge befreit worden ist, wird das Gas nochmals eingelassen.

1) Andrews sagt — Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 66. 1871. —, dass bei seinen Versuchen der Luftrückstand nicht auf weniger als  $\frac{1}{500}$  bis  $\frac{1}{1000}$  (d. h. 0,2 bis 0,1 proc.) des gesammten Volumens der Kohlensäure gebracht werden konnte.



Das zur Prüfung der Gleichungen des § 3 benutzte Eudiometer war 55,6 cm hoch; der untere weitere 34,6 cm hohe Theil hatte 1,156 cm, der obere engere 0,6158 cm inneren Durchmesser bei 0°. Nachdem es mit der etwa bei 16° mit Wasserdampf gesättigten Kohlensäure hinreichend gefüllt war, wurde die Menge unter atmosphärischem Druck gemessen.<sup>1)</sup> Sie betrug, reducirt auf 0° und eine Atmosphäre, 31,542 ccm.

Jetzt wurde das Rohr, welches noch vorher mit dem Thermometer Nr. 3 verbunden war, in den Apparat hineingesetzt, der Apparat auf 0° abgekühlt und die Richtigkeit der Gl. (I) geprüft. Zur Messung des Druckes diente das Manometer Nr. 4.

Die Messungen des Volumens und des Druckes geschahen auf die Weise, dass man das Quecksilber im Eudiometerrohr bis zu einem vorhergewählten Striche der Millimetertheilung aufsteigen liess, die Kuppe genau auf die Höhe des Striches zu stellen suchte, und jetzt, nachdem der Schraubenhahn *M* Fig. 7 verschlossen war und die Temperaturdifferenzen sich ausgeglichen hatten, wurde die Höhe des Meniscus mit blossem Auge geschätzt und das Manometer und sein Thermometer abgelesen. Dass die Messungen durch die Benutzung des Kathetometers zur Ermittlung der Stellung der Kuppe und der Meniscushöhe an Exactheit viel gewinnen würden, braucht nicht hervorgehoben zu werden. Leider konnte ich mich des Kathetometers zu diesen Messungen nicht bedienen.

Die folgende Tabelle, welche kaum eine Erörterung nöthig hat, enthält die Resultate.

Die Gleichung:  $Q = VPK$ .

Temperatur = 0°.

$Q = 31,524$ .

<i>V</i> in ccm	<i>P</i> in Atmosphären	<i>K</i>	<i>VPK</i>	<i>Q - VPK</i>
1,75451	15,9932	1,125	31,567	-0,043
1,60765	17,2596	1,1383	31,584	-0,060
1,45215	18,8296	1,156	31,021	+0,503

1) Bei allen unter dem Barometerdrucke ausgeführten Gasmessungen wurde das Eudiometerrohr immer vom Wasser umgeben, durch welches beständig der Luftstrom ging.



$V$ in ccm	$P$ in Atmosphären	$K$	$VPK$	$Q - VPK$
1,30469	20,6061	1,176	31,616	-0,092
1,15187	22,8646	1,2061	31,765	-0,241
1,00382	25,4233	1,241	31,670	-0,146
0,85538	28,5692	1,29	31,524	$\pm 0,000$
0,71397	32,3831	1,364	31,536	-0,012

(Hier war einigemal der Liquefactionsdruck bestimmt.)

0,70802	32,8037	1,373	31,888	-0,364
0,86083	28,5469	1,2897	31,693	-0,169
1,00382	25,4313	1,2412	31,685	-0,161
1,15485	22,7644	1,2047	31,670	-0,146
1,30082	20,6698	1,1767	31,638	-0,114
1,45066	18,845	1,156	31,602	-0,078
1,60050	17,3199	1,139	31,501	+0,023
1,74855	16,0612	1,1257	31,541	-0,017

Eine andere Gasmenge, die 32,438 ccm bei 0° und unter dem Drucke einer Atmosphäre betrug, wurde zur Prüfung der Gleichung (I<sub>a</sub>) genommen. Die Volumina der Röhre sind in der nachstehenden Tabelle bereits auf die Temperatur von 11,3° C. mit Hülfe des Glasausdehnungscoefficienten = 0,000 0255 reducirt.  $\gamma$  ist aus einer Tabelle, die ich vor Jahren für den Jolly'schen Coefficienten für Kohlensäure ( $\gamma = 0,003 706$ ) berechnet habe, entnommen worden.

$$\text{Die Gleichung: } Q = \frac{V}{1 + \gamma \theta} PK.$$

Temperatur etwa 11,3°.

$$Q = 32,438.$$

$V$ in ccm	$P$ in Atmosphären	$K$	$\theta$	$\frac{V}{1 + \gamma \theta} PK$	$Q - \frac{V}{1 + \gamma \theta} PK$
2,0485	15,0190	1,09714	11,21	32,408	+0,030
1,8986	16,1124	1,106	11,236	32,481	-0,043
1,7497	17,3326	1,1175	11,31	32,528	-0,090
1,6003	18,7333	1,129	11,29	32,487	-0,049
1,4538	20,3546	1,14391		32,492	-0,054
1,3037	22,4358	1,1634	11,31	32,662	-0,224
1,1529	24,8647	1,1891		32,717	-0,279
1,0048	27,7230	1,2209	11,34	32,640	-0,202
0,85798	31,2128	1,26512	11,28	32,520	-0,082
0,85590	31,2461	1,26582		32,496	-0,058
1,1517	24,7717	1,1882	11,26	32,542	-0,104
1,4526	20,4276	1,14474		32,608	-0,170
1,7506	17,3280	1,1175		32,541	-0,103

Wenn man berücksichtigt, von wieviel Fehlerquellen diese Resultate abhängen, und wie schwer es ist, in einer weiten Röhre die Meniscushöhe mit blossen Auge exact zu messen, so muss man diese Uebereinstimmung zwischen den Versuchen und den Formeln als eine auffallende betrachten. Diese Uebereinstimmung zeigt, dass die Clausius'sche Formel zur Berechnung von  $K$  ausgezeichnet ist; andererseits zeigte sie, dass die von mir construirten Instrumente und ausgedachten Methoden zuverlässig waren.

#### § 7. Das Hydrat.

Bringt man in das mit der Kohlensäure gefüllte Eudiometerrohr ein wenig Wasser, kühlt man den Apparat auf  $0^{\circ}$  ab, und lässt den Druck wachsen, so beginnt bei einem Drucke, welcher nach Andrews etwas grösser ist als 35 Atmosphären, die Kohlensäure sich zu verflüssigen. Sie mischt sich mit dem Wasser nicht, beide Flüssigkeiten bleiben scharf voneinander getrennt, die Kohlensäure, welche specifisch leichter ist, bleibt oben.<sup>1)</sup> Bei einer weiteren Compression wird das ganze Gas flüssig. Vermindert man den Druck ganz langsam, so beginnt die flüssige Kohlensäure zu verdunsten, schliesslich verschwindet sie vollständig, und man kehrt zu dem ursprünglichen Zustand zurück. Der ganze Unterschied zwischen dem Zustande vor und nach der Compression besteht nur darin, dass das Wasser jetzt etwas mehr Kohlensäure in Auflösung enthält, als es vor der Compression der Fall war.

Vermindert man aber den Druck plötzlich, und lässt man ihn dabei nicht unter 12,3 Atmosphären sinken, so bedeckt sich die innere Fläche des Eudiometerrohrs bis zu der Höhe, zu welcher man bei der Compression mit dem Wasser hinaufgegangen war, mit einer dünnen Schicht von

---

1) Schon aus dem Aussehen des Meniscus lässt sich schliessen, dass die Capillaritätsconstante der flüssigen Kohlensäure im Vergleich zu derjenigen des Wassers sehr klein ist. Ich bin augenblicklich mit der Bestimmung dieser Constante beschäftigt. Die darauf bezüglichen Versuche werde ich bei einer anderen Gelegenheit publiciren.



undurchtigem, äusserst feinem Reif. Auch ist die freie Oberfläche des Wassers im Rohr oft mit einer dünnen Schicht von demselben Reif bedeckt. Die Reifbildung geschieht nicht momentan auf der ganzen Fläche. Sie beginnt gewöhnlich auf einem oder mehreren Punkten, von denen sie sich nach allen Seiten ausbreitet. Ich will gleich bemerken, dass zur Erzeugung des Reifes die Compression bis zu dem Liquefactionsdrucke der Kohlensäure durchaus nicht nöthig ist. Es genügt, wenn der Anfangsdruck 30, ja sogar 25 Atmosphären beträgt. Es darf nur bei der Expansion wie gesagt der Druck nicht unter 12,3 Atmosphären kommen. Denn lässt man den Druck unter diese Grenze sinken, so verschwindet der gebildete Reif auf einmal. Bleibt dagegen der Druck grösser als 12,3 Atmosphären, so bleibt der Reif erhalten, solange man will.

Dieser erste Versuch zeigt schon, dass dieser Reif kein durch die bei der Expansion entstandene Kälte gefrorenes Wasser ist. Man kann durch eine Reihe von starken Expansionen das Wasser theilweise, ja sogar ganz zum Gefrieren bringen. Man wird aber sofort finden, dass das gefrorene Wasser und der Reif sich ganz anders verhalten. Während bei der Druckabnahme der Reif bei einem bestimmten Drucke momentan verschwindet, bleibt das entstandene Eis noch lange bestehen. Man sieht also, dass man, um die Erscheinungen, die der Reif darbietet, von denjenigen des Eises zu trennen, eine möglichst geringe Menge Wasser zum Versuche nehmen muss. Je geringer sie ist, desto schöner und reiner gestalten sich die Erscheinungen.

Der Reif hat eine zweite Eigenschaft, die dem Wasser nicht zukommt. Bringt man nämlich den Druck etwas unter 12,3 Atmosphären, und ist der Reif verschwunden, so genügt es jetzt, den Druck wieder grösser als 12,3 Atmosphären zu machen, um den Reif wieder zum Vorschein zu bringen, wobei die Reifbildung wieder von einem oder mehreren Centren ausgeht. Man kann dieses Verschwinden und Entstehen des Reifes durch successive Ab- und Zunahmen des Druckes so viel mal nach einander wiederholen, wie man



will.<sup>1)</sup> Lässt man den Druck für einige Augenblicke ganz tief heruntersinken, so hört die ganze Erscheinung auf, und zur Erzeugung des Reifes ist wieder eine Compression auf 25–30 Atmosphären und eine Expansion nothwendig.

Dem Reife kommt aber noch eine dritte Eigenschaft zu, die seine Verwechselung mit dem Eise absolut unmöglich macht. Der Reif kann durch eine Expansion auch bei einer viel höheren Temperatur als 0° hervorgerufen und erhalten werden. Nur der Druck, bei welchem er verschwindet, rückt dabei in die Höhe. Bei der Temperatur von + 6,8° C. befindet er sich bereits bei etwa 26,1 Atmosphären. Ich habe diesen Druck den kritischen Druck der Erscheinung genannt, und ich will die Curve, die man erhält, indem man für jede Temperatur den zugehörigen Druck auf findet, die Curve des kritischen Druckes nennen.

Nachdem wir die Eigenschaften des Reifes soweit ermittelt haben, können wir die Sache mit dem richtigen Namen nennen: der Reif ist ein Hydrat der Kohlensäure.

Präcisiren wir die bereits gewonnenen Thatsachen, ehe wir weiter gehen:

1) Sowohl bei 0° wie bei den höheren Temperaturen kann das Hydrat durch blosse Compression der Kohlensäure mit dem Wasser nicht erzeugt werden, auch wenn der Liquefactionsdruck der Kohlensäure erreicht worden ist.

2) Zur Erzeugung des Hydrats ist nach einer vorhergegangenen Compression eine Expansion nothwendig, d. h. ein momentanes Sinken der Temperatur, wahrscheinlich um mehrere Grade unter Null an der Berührungsstelle des Wassers mit dem Gase.

3) Bei der Expansion darf die Druckabnahme nicht

1) Der Versuch lässt sich auch im grossen Hörsaal beliebig oft nacheinander mit grösster Sicherheit wiederholen, wie dieses der Fall während einer Vorlesung des Hrn. Troost in der Sorbonne war. Der Experimentator, welcher den Druck im Apparate regulirt, hat dabei nicht nöthig, den Apparat zu sehen, wenn er nur das Manometer der Cailletet'schen Pumpe vor seinen Augen hat. Den Druck ändernd, kann er immer das Verschwinden oder das Entstehen des Reifes vorhersagen.

unter eine für jede Temperatur festbestimmte Grenze, welche durch die Curve des kritischen Druckes angegeben ist, sinken.

4) Bei den Drucken, die grösser sind, als der für die gegebene Temperatur kritische Druck, bleibt das Hydrat im festen Zustande.

5) Es verflüssigt sich, sobald der Druck etwas kleiner wird als der kritische, und wird wieder fest, sobald der Druck grösser als der kritische geworden ist.

6) Es zersetzt sich, wenn der Druck viel kleiner als der kritische geworden ist.

§ 8. Die Curve des kritischen Druckes. Andere Eigenschaften des Hydrats. Sein specifisches Gewicht.

Die Curve des kritischen Druckes suchte ich auf ähnliche Weise zu bestimmen, wie man den Thaupunkt mit dem Regnault'schen Hygrometer zu bestimmen pflegt. Es wurde eine Stelle auf der Eudiometerröhre gewählt, wo das Festwerden des Hydrats besonders schön vor sich ging. Während ich dicht vor dem Apparate sitzend und den Druck langsam ändernd den Augenblick abzapassen suchte, wo das Hydrat auf dem gewählten Fleck verschwand oder sich bemerkbar machte, notirte auf das gegebene Zeichen mein Gehülfe den Stand des Manometers. Bei den ersten Ablesungen differiren die Entstehungs- und Verschwindungsdrucke stark voneinander. Nach einiger Uebung rücken die Zahlen immer näher zusammen. Der Verschwindungsdruck ist viel leichter und exacter zu ermitteln, da die Röhre plötzlich sich aufhellt. Dagegen lässt die Ermittlung des Entstehungsdruckes viel mehr zu wünschen übrig, da, wie bereits erwähnt, der Reif nur langsam sich bildet.

Ich wiederhole hier die Zahlen, welche bereits der Pariser Academie der Wissenschaften am 30. Januar d. J. mitgetheilt waren.<sup>1)</sup> Es sind Mittelwerthe aus den Verschwindungs- und Entstehungsdruckten.

1) v. Wroblewski, Compt. Rend. 114. p. 212. 1882.



Bei 0,48° beträgt der kritische Druck	12,7 Atmosphären
„ 2,7 „ „ „	16,7 „
„ 3,6 „ „ „	17,9 „
„ 5,3 „ „ „	21,8 * „
„ 6,1 „ „ „	23,3 „
„ 6,8 „ „ „	26,1 „

Obgleich diese Zahlen aus einer sehr grossen Anzahl von Ablesungen abgeleitet worden sind, dürfen sie nur als angenäherte betrachtet werden. Zu den Druckmessungen wurde ein kleines Manometer benutzt, welches nur bei niedrigeren Drucken hinreichend empfindlich war. Bei den Druckberechnungen ist in der Gleichung (IV) das Glied  $\delta_1 - \delta_2 \pm p - w$  vernachlässigt worden. Auch ist der Umstand unberücksichtigt gelassen, dass bei den Druckmessungen — sobald es sich nicht um die Messung einer Gasmenge handelt — eine Correction am Manometer wegen der Abweichung der Luft von dem Boyle-Mariotteschen Gesetz angebracht werden muss.

Die von mir benutzten Untersuchungsmethoden habe ich erst später verfeinert und entwickelt, und obgleich ich bereits im Besitze von viel exacteren Zahlen im Bezug auf die Curve des kritischen Druckes bin, so lasse ich die Sache hier vorläufig ruhen, da ich im nächsten Winter diesen Gegenstand einer vielseitigeren und eingehenderen Untersuchung unterziehen werde.

Es ist bereits im § 7 erwähnt worden, dass diese Curve den Uebergang des Hydrats aus dem festen in den flüssigen und umgekehrt aus dem flüssigen in den festen Zustand darstellt. Die Curve des Druckes, bei welchem die Zersetzung des Hydrats stattfindet, liegt tiefer. Ihre Bestimmung, die versucht werden soll, wird mit manchen Schwierigkeiten verbunden sein.

Die Ueberschmelzbarkeit, die dem Hydrate der Kohlensäure in hohem Grade eigen zu sein scheint, und andere verwandte Erscheinungen sollen ebenfalls erst nach einer eingehenderen Untersuchung zur Besprechung gelangen.

Das Hydrat ist dichter als das mit der Kohlensäure gesättigte Wasser. Wird der Versuch mit grösserer Menge



Wasser gemacht und gelingt es, durch passende Druckänderungen eine Schicht des Hydrats von der Glaswand abzuschälen, sodass sie frei im Wasser schwimmen kann, so sinkt sie zu Boden.

### § 9. Die Analysen.

Da die Existenz eines Hydrats der Kohlensäure von der Zusammensetzung  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  von den Chemikern längst vermuthet wird, so war es von hoher Wichtigkeit, zu untersuchen, ob das von mir entdeckte Hydrat nicht das hypothetische, seit langer Zeit vergeblich gesuchte wäre. Ich habe deshalb meine ganze Aufmerksamkeit zuerst dieser Seite der Untersuchung zuwenden und mich nach einer Methode umsehen müssen um das Hydrat analysiren zu können.

Ich habe bereits erwähnt, dass man nicht im Stande ist, eine grössere Menge Wasser ganz in Hydrat der Kohlensäure zu verwandeln, da das Hydrat sich nur an der Wand der Eudiometerröhre und höchstens noch an der freien Oberfläche des Wassers bildet. Mit einer grösseren Menge Wasser experimentirend, wird man deshalb nie wissen, wieviel Wasser in Hydrat verwandelt worden ist. Andererseits machen die Absorptionerscheinungen jede Berechnung unmöglich. Ich musste mich deshalb entschliessen, zu den Analysen nur eine sehr kleine Menge Flüssigkeit, etwa ein paar Milligramm zu nehmen und sie noch über eine sehr grosse Fläche zu verbreiten suchen.

Zur Ermittlung der Gasmenge, welche in solchem Falle in die Verbindung eingeht, habe ich den folgenden Weg gewählt. Der zum Versuch genommenen möglichst grossen Menge Kohlensäure soll ein solches Volumen  $V$  gegeben werden, dass das Gas bei  $0^\circ$  den Druck  $P$  von nahezu 16 Atmosphären ausübt. Nachdem dieser Druck exact ermittelt worden ist, soll durch Expansionen die ganze zum Versuch genommene Wassermenge in Hydrat übergeführt werden. Bringt man das übrig gebliebene Gas wieder auf dasselbe Volumen, und bestimmt den Druck  $P'$ , welchen es jetzt ausübt, so ist die in die Verbindung eingetretene Gasmenge  $Q$  durch die Gleichung:

(V)  $Q = V(PK - P'K')$   
 gegeben, wo  $K$  und  $K'$  die den Werthen von  $P$  und  $P'$  bei der Temperatur von  $0^{\circ}$  entsprechenden Coëfficienten sind.

Die Temperatur von  $0^{\circ}$  ist für diese Analysen gewählt worden, erstens um die Messungen bei den möglichst niedrigen Drucken ausführen zu können, und zweitens, um alle Temperaturreductionen unnöthig zu machen. Diese Vortheile würden verloren gehen, wenn ich eine etwas höhere Temperatur z. B.  $1$  oder  $2^{\circ}$  gewählt hätte.<sup>1)</sup> Das Zurückbringen des Gases zu demselben Volumen hat zum Zweck, die Fehler der Volumenbestimmung zu vermindern.

Die Vorversuche ergaben, dass die zu messende Gasmenge — je nach der Quantität des Wassers —  $0,3$  bis  $0,9$  ccm bei  $0^{\circ}$  und unter dem Drucke von einer Atmosphäre betragen würde. Dem entsprechend musste das Manometer eingerichtet sein. Das in § 4 beschriebene ist für diese Analysen construirt worden. Dass es richtig calibrirt, und dass die manometrische Constante sicher ermittelt war, lässt sich daraus schliessen, dass die Gleichungen des § 3 die in § 6 auseinandergesetzte Bestätigung gefunden haben.

Um zu zeigen, was man mit diesem Manometer noch messen konnte, will ich paar Zahlen mittheilen, die sich auf die Analyse Nr. 8, zu welcher blos  $2,5$  mg Wasser genommen wurden, beziehen. (Vrgl. Gl. (IV).)

$$A = 786,71$$

Temperatur des Manometers  $13,25^{\circ}$ ,

$v$  (abgelesen) =  $51,9$ ; corrigirt nach der Tabelle =  $51,848$

$$\frac{\delta_1 - \delta_2 - p - w}{76} = -0,1452.$$

Daraus ergibt sich:  $P = 15,764$  Atmosphären. Wie bereits gesagt, konnte  $0,1$  mm am Manometer abgelesen werden. Lassen wir  $v$  um diesen Betrag wachsen, d. h. setzen wir  $v = 51,858$ , so finden wir  $P = 15,761$ . Es war also eine Druckabnahme von  $2,3$  mm messbar, und da die zu dieser Ana-

1) Die Sache wäre übrigens auch nicht ausführbar, sowohl wegen der Jahreszeit, wie wegen des Mangels an den entsprechenden, nicht leicht herzustellenden Einrichtungen, einen grossen Apparat stundenlang auf einer constanten Temperatur zu halten.



lyse genommene Gasmenge 23,7524 ccm bei 0° und 1 Atmosphäre betrug, so würde diese Abnahme des Druckes das Verschwinden von 0,0051 ccm Gas merkbar machen. Die in die Verbindung bei dieser Analyse eingetretene Gasmenge betrug aber 0,4128 ccm, sie war also 81 mal grösser als die noch zu schätzende Menge. Dass die Sache sich noch günstiger bei den Analysen gestaltete, zu welchen 5 mg Wasser genommen wurde, und wo die zu schätzende Gasmenge 200—300 mal kleiner war als die zu bestimmende, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

Das Hauptgewicht musste auf die Präcisirung der Volumenbestimmung gelegt werden. Diese Messungen lassen sich — bei einer und derselben Gasmenge — um so exacter ausführen, je enger ist die Röhre, d. h. je länger der Raum ist, welcher vom Gase unter dem gegebenen Drucke eingenommen wird. Auch die Meniscushöhe lässt sich dann leichter ermitteln, und die Fehler, welche man durch die unexacte Bestimmung dieser Höhe begeht, werden kleiner. Bei der zu den Analysen eingerichteten Eudiometerröhre betrug der Durchmesser des oberen Theiles der Röhre nur 0,3911 cm bei 0°. Die Länge des vom Gase einzunehmenden Raumes war mehr als 11 cm, und da man die Quecksilberkuppe bis auf 0,1 mm sicher einstellen konnte, so liess sich die Länge bis auf weniger als  $\frac{1}{1100}$  ermitteln.

Die zum Versuch genommene Wassermenge wurde mit Hilfe folgender Vorrichtung bestimmt und in die Röhre eingeführt. A Fig. 9 ist eine sehr lange, am Ende bei B capillar ausgezogene Glasröhre von solchem Durchmesser, dass sie mit Leichtigkeit in den oberen Theil der Eudiometerröhre hineinpasst. Bei C ist ein kurzes Stück einer zweiten Röhre angekittet. Wird eine solche Röhre mit destillirtem Wasser gefüllt, so zeigt der Versuch, dass — wenn die Wassersäule hinreichend lang ist, wenn die Temperatur constant bleibt, und wenn die Röhre immer auf eine und dieselbe Weise gehalten wird — das Gewicht von zehn Tropfen constant oder nahezu constant ist. Daraus folgt, dass das Gewicht eines einzelnen Tropfens nur wenig von einem Zehntel dieses Gewichtes verschieden sein kann.



Man verfährt jetzt auf folgende Weise. Man bestimmt das Gewicht  $m$  von zehn Tropfen, welche in einen Tiegel gefallen sind, indem man die Röhre genau vertical gehalten hat. Man bringt gleich darauf die Eudiometerröhre in die horizontale Lage und schiebt die Glasröhre in die Eudiometerröhre so weit hinein, dass die Spitze der Capillare noch ein paar Centimeter vom Boden entfernt bleibt; man dreht rasch die beiden Röhren in die verticale Lage und lässt einen Tropfen fallen. Ist dies geschehen, so dreht man die Röhren in die horizontale Lage zurück und lässt den zweiten Tropfen, welcher sich unterdessen auf der Spitze gebildet hat, auf der Capillare gleiten. Sobald er in Berührung mit dem Röhrenchen  $C$  kommt, wird er von ihm durch die Capillarität eingesaugt. Man zieht jetzt die Röhre zurück und bestimmt wieder das Gewicht  $m'$  von zehn Tropfen.  $(m + m')/20$  gibt das Gewicht der in die Eudiometerröhre eingeführten Wassermenge.

Man füllt jetzt die Eudiometerröhre ganz mit Kohlensäure auf die in § 6 auseinandergesetzte Weise, ohne jedoch mit dem Röhrenchen, aus welchem das Gas ausströmt, in die Nähe des Wassertropfens zu kommen. Wie man weiter verfährt, ist aus allem, was vorher gesagt worden, hinreichend klar.

Ich muss nur eins bemerken. Die Analyse geht nicht, wenn der Tropfen in der Wölbung der Eudiometerröhre sitzen bleibt, da das Hydrat sich nur an der freien Oberfläche des Tropfens bildet und so einen Theil des Wassers verdeckt. Man muss, nachdem die Eudiometerröhre in das Quecksilber des Gefässes  $A$  Fig. 7 eingesetzt worden ist, durch Schütteln und Drehen den Tropfen aus dieser Lage herauszubringen und über eine möglichst grosse Fläche auszubreiten suchen. Das Wasser darf jedoch nicht unter den Strich laufen, bis zu welchem man später bei der Compression mit dem Quecksilber hinaufkommt. Ein weiteres Mittel zum Ausbreiten des Wassers besteht in Folgendem. Nachdem man das Hydrat gebildet hat, zersetzt man es und lässt es wieder entstehen. Die vorsichtige Krystallisation schiebt die flüssige Masse nach allen Seiten und nach wenigen Minuten ist die ganze Röhre auf das schönste mit einer

gleichmässigen Schicht vom Hydrat bedeckt. Es gelang mir, auf diese Weise einen Tropfen von 3,5 mg auf 13–14 qcm auszubreiten, d. h. eine Schicht von der Dicke von etwa  $\frac{1}{100}$  mm herzustellen. Erst wenn dies erreicht ist, kann man sicher sein, dass die ganze Wassermenge in Hydrat übergeführt worden ist.

Dass alle Ablesungen erst dann geschehen, wenn alles stationär geworden ist, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

Ich will noch bemerken, dass bei meinen Versuchen die Wassermenge um 100 Proc. geändert worden war.

Nachfolgende Tabelle, welche bereits der Pariser Academie am 3. April d. J. mitgeteilt gewesen ist<sup>1)</sup>, enthält die Resultate von 19 Analysen.

VPK die zum Versuch genommene Gas- menge in cem bei 0° und 1 Atm.	Wassermenge in Milligrammen	Q die in die Verbin- dung eingetretene Gasmenge in cem bei 0° und 1 Atm.	Der Druck P in Atmosphären	Anzahl der Aequiva- lente des Wassers in Verbindung für ein Aequivalent der Kohlensäure
19,9623	3,77	0,5833	15,618	7,992
20,1351	3,987	0,5701	15,734	8,648
20,1495	3,85	0,5406	15,762	8,807
20,0478	4,58	0,6408	15,623	8,817
24,2873	4,06	0,5953	15,741	8,438
24,4729	4,01	0,6456	15,821	7,685
24,0901	2,5	0,4285	15,725	7,215
23,7524	2,5	0,4128	15,526	7,489
23,5524	2,5	0,348	15,457	8,884
23,8001	2,45	0,3763	15,588	8,051
24,1196	2,5	0,4254	15,749	7,267
24,0621	2,5	0,365	15,731	8,47
24,2565	5,0	0,7609	15,616	8,126
24,0708	5,1	0,7948	15,499	7,935
24,0582	5,1	0,8662	15,450	7,281
24,0096	5,1	0,8249	15,453	7,646
23,9291	5,1	0,8165	15,404	7,724
24,1993	4,95	0,7746	15,593	7,902
24,4567	4,95	0,7813	15,731	7,835
			Mittel	8,011

Man sieht daraus, dass das von mir entdeckte Hydrat nicht das hypothetische  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ist. Der Zusammenhang, welcher zwischen den Gesetzen der Löslichkeit der

1) v. Wroblewski, Compt. rend. 44. p. 357. 1882.



Kohlensäure im Wasser und der Bildung des Hydrats  $\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  besteht, gestattet — wie wir es in der zweiten Abhandlung sehen werden —, die Bedingungen festzustellen, bei welchen die Bildung des Hydrats  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  — wenn seine Existenz überhaupt möglich ist — zu erwarten wäre.

Paris, Juni 1882.

## VII. *Ueber die Bewegungen der Luft an der Erdoberfläche; von A. Oberbeck.*

(Hierzu Taf. I Fig. 10.)

### 1. Einleitung.

Die Untersuchungen von Guldberg und Mohn<sup>1)</sup> über die Bewegungen der Atmosphäre nehmen ohne Zweifel eine hervorragende Stelle in der Entwicklung der theoretischen Meteorologie ein. Sie sind, wenn nicht der erste, so doch jedenfalls der umfassendste und gelungenste Versuch, aus den Principien und Grundgleichungen der Hydrodynamik die wichtigsten Erscheinungen der Luftbewegungen zu erklären. Als ein besonderes Verdienst der Verfasser möchte ich es noch bezeichnen, dass dieselben durch vereinfachende, aber, wie ich glaube, durchaus sachgemässe Annahmen das Problem der Luftbewegungen in eine der mathematischen Behandlung zugängliche Form gebracht haben. Sie selbst haben schon eine Reihe interessanter, häufig in der Natur vorkommender Luftbewegungen berechnet, besonders die Fälle, wo die Isobarensysteme aus parallelen Geraden oder aus concentrischen Kreisen bestehen.

Ich habe versucht, auf dem von Guldberg und Mohn angebahnten Wege weiter zu gehen, besonders dadurch, dass ich die bei anderen Problemen der Hydrodynamik ausgebildeten Methoden hier zu verwerthen mich bestrebe.

In der vorliegenden Abhandlung werden hauptsächlich stationäre Luftbewegungen oder, wie Guldberg und Mohn

1) Guldberg u. Mohn, *Études sur les mouvements de l'atmosphère*. Christiania I, 1876. II. 1880.



es bezeichnen, „unveränderliche Windsysteme“ behandelt. Es lag nahe, die Luftbewegungen an der Erdoberfläche auf die allgemeinen Bewegungsformen der Flüssigkeiten zurückzuführen, d. h. auf Bewegungen, welche durch ein Geschwindigkeitspotential charakterisirt sind, und auf Wirbelbewegungen. Hierdurch wird es möglich, Lösungen von grosser Allgemeinheit anzugeben, welche sich beliebigen Isobarensystemen anpassen lassen. Durch diese Behandlungsweise gelingt es ferner, eine Schwierigkeit zu beseitigen, welche in der Theorie der Cyclonen bei Guldberg und Mohn vorkommt, ohne, wie es scheint, bisher beobachtet worden zu sein. Die genannten Gelehrten unterscheiden mit Recht bei jeder Cyclone ein inneres und ein äusseres Gebiet, in welchen die Ausdrücke für die Luftgeschwindigkeit an der Erdoberfläche und für den Druck verschiedenen Gesetzen folgen. Sie haben aber nicht versucht, die Ausdrücke für die Geschwindigkeit und für den Druck in den beiden Gebieten aus einem gemeinsamen Princip so abzuleiten, dass dieselben continuirlich an der Grenze ineinander übergehen. Bei der Berechnung von Zahlenbeispielen haben sie sich dadurch zu helfen gesucht, dass sie ihre Formeln auf die Gegend in der Nähe der Grenze nicht anwenden, sondern hier durch Interpolation passend scheinende, also jedenfalls ziemlich willkürliche Zahlenwerthe einschalten. Vor allem aber dürfte es bedenklich sein, dass nach ihrer Theorie die Windrichtung an der Grenze sich plötzlich um einen endlichen Winkel ändert. Der besprochene Mangel an Continuität kann in den zu Grunde gelegten Annahmen oder in der Ausführung der Rechnung liegen. Ich bin zu der Ueberzeugung gekommen, dass letzteres der Fall ist.

Ich bin daher von denselben (im Abschnitt 2 zusammengestellten) Annahmen ausgegangen, wie Guldberg und Mohn, und füge nur den nicht in Zweifel zu ziehenden Grundsatz hinzu: Der Luftdruck, sowie die Geschwindigkeit der Luft und deren Richtung dürfen in dem ganzen in Betracht gezogenen Gebiet nur continuirliche Veränderungen erfahren.

Durch die Anwendung dieses Grundsatzes weicht die

Theorie der Cyclonen, auch in dem Fall kreisförmiger Isobaren, von der von Guldberg und Mohn aufgestellten Theorie nicht unerheblich ab.

## 2. Annahmen, welche der Rechnung zu Grunde liegen.

Meinen Entwicklungen liegen die folgenden Voraussetzungen zu Grunde:

a) Das in Betracht kommende Stück der Erdoberfläche soll als eben angesehen werden. Für die geographische Breite desselben wird ein constanter Mittelwerth angenommen.

b) Die Luft wird wie eine incompressible Flüssigkeit behandelt.

c) Die angestellten Untersuchungen beziehen sich nur auf eine Luftschicht von mässiger Höhe über der Erdoberfläche. Letztere übt einen verzögernden Einfluss auf die Luftbewegungen aus, welcher als eine der Bewegung entgegengerichtete, der Geschwindigkeit proportionale Kraft angesehen werden soll.

d) Die Luftströmungen an der Erdoberfläche sind gewöhnlich nach einem Centrum hin gerichtet oder fliessen von der Gegend eines solchen fort. Dieselben sind nicht denkbar ohne die Existenz eines verticalen Stromes in der Gegend desselben. Wenn wir uns also im allgemeinen nur auf die Betrachtung horizontaler Strömungen beschränken, so ist doch für die Gegend eines solchen Centrums die Berücksichtigung der Verticalbewegung nicht zu umgehen. Es ist daher zu unterscheiden zwischen Gegenden reiner Horizontalbewegung und Gegenden mit Verticalbewegung. Ueber die letztere wird die folgende einfache Annahme<sup>1)</sup> gemacht: Legt man ein rechtwinkliges Coordinatensystem zu Grunde, bei welchem die  $xy$ -Ebene mit der Horizontalebene zusammenfällt, während die  $z$ -Axe vertical nach oben gerichtet ist, so soll für die Verticalcomponente bei einem aufsteigenden Luftstrome der Ausdruck gelten:

$$w = c \cdot z.$$

1) Dieselbe stimmt überein mit der Voraussetzung von Guldberg und Mohn (*Études etc.* 1. p. 28—29. 1876) über die Verticalströmungen.



Ist die Grenze des Gebietes bekannt, über welchem dieser Strom aufsteigt, während ausserhalb derselben die Bewegung eine ausschliesslich horizontale ist, so ist damit das ganze Windsystem (Cyclone) vollständig bestimmt. Die Grösse  $c$  kann als die Constante des aufsteigenden Luftstromes bezeichnet werden. Für Gebiete mit absteigenden Luftströmen ist der Constanten das negative Zeichen zu geben.

Die Gegend, für welche:

$$w = cz,$$

soll kurz als inneres Gebiet der Cyclone, diejenige für welche:

$$w = 0,$$

als äusseres Gebiet bezeichnet werden.

Die Verticalcomponente wird nur bei der Gleichung der Continuität berücksichtigt. Dieselbe wird also heissen für das äussere Gebiet:

$$(1a) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0,$$

für das innere Gebiet:

$$(1b) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = -c.$$

Für beide Gebiete gelten ausserdem gleichmässig die gewöhnlichen Gleichungen der Hydrodynamik für Bewegungen in einer Ebene:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = Y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y}, \end{cases}$$

in welchen die vorkommenden Grössen die gewöhnliche Bedeutung haben.

Die beschleunigenden Kräfte, deren Componenten  $X$  und  $Y$  sind, müssen den Einfluss der Erdrotation und der Reibung ausdrücken.

Die Berücksichtigung der Erdrotation bedingt die Einführung einer Kraft<sup>1)</sup>, deren Componenten:

$$X_1 = -\lambda v, \quad Y_1 = +\lambda u,$$

sind. Hier ist gesetzt:

$$\lambda = 2\sigma \sin \beta,$$

1) Vgl. G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, p. 87–95. Leipz. 1876.



worin  $\sigma$  die Winkelgeschwindigkeit der Erde (0,000 072 92) und  $\beta$  die mittlere geographische Breite des betreffenden Gebietes bedeuten. Dabei ist das Coordinatensystem so zu legen, dass die Resultante auf der nördlichen Halbkugel eine Ablenkung von der Bahn nach rechts hervorbringt, also etwa die positive  $x$ -Axe nach Osten, die positive  $y$ -Axe nach Süden. Für den Reibungswiderstand ist nach Annahme c) zu setzen:

$$X_2 = -ku, \quad Y_2 = -kv.$$

Der Factor  $k$  ist abhängig von der Beschaffenheit der Erdoberfläche. Derselbe ist kleiner für die Meeresfläche als für das feste Land und von derselben Grössenordnung wie  $\lambda$ .

Durch Einführung dieser Kräfte in die Bewegungsgleichungen (2) enthält man:

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -ku - \lambda v - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -kv + \lambda u - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y}. \end{cases}$$

Führt man, nach Zusatz von  $\pm v(\partial v/\partial x)$  zu der ersten Gleichung und von  $\pm u(\partial u/\partial y)$  zur zweiten, die doppelte Winkelgeschwindigkeit  $\zeta$  in Bezug auf die  $z$ -Axe ein, sodass:

$$(4) \quad \zeta = \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x},$$

so kann man die Gleichungen (3) in der Form schreiben:

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2}(u^2 + v^2) \right\} + \frac{\partial u}{\partial t} + ku = -(\lambda + \zeta)v, \\ \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2}(u^2 + v^2) \right\} + \frac{\partial v}{\partial t} + kv = (\lambda + \zeta)u. \end{cases}$$

### 3. Folgerungen aus den Hauptgleichungen und Umformung derselben.

Aus den Gleichungen (5) kann man ohne weitere, specielle Annahmen einen Satz ableiten, welcher eine allgemeine Beziehung zwischen dem Gradienten der Windgeschwindigkeit und Windrichtung gibt. Als Gradient bezeichnet man bekanntlich in der Meteorologie den Unterschied des Luftdrucks an zwei Orten, welche in einer bestimmten Entfernung in der Richtung der stärksten Druckänderung liegen. Dem-

nach kann man als analytischen Ausdruck für diese Grösse — abgesehen von einem Factor, welcher von den zu Grunde liegenden Einheiten abhängt — den Differentialquotienten:

$$\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dn},$$

ansehen, bei welchem  $dn$  ein Element der Normalen der Curven  $p/\rho = \text{Const.}$  bedeutet. Ich setze:

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dn} = \frac{1}{\rho} \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)^2}.$$

Es sei ferner die Windgeschwindigkeit  $\omega$  in einem Punkt  $x, y$ , sodass:

$$\omega^2 = u^2 + v^2;$$

und es sei  $\varepsilon$  der Winkel von  $\omega$  und  $\gamma$ , wobei aber  $\gamma$  die Richtung des abnehmenden Drucks bedeuten soll. Dann ist:

$$\cos \varepsilon = - \frac{u \frac{\partial p}{\partial x} + v \frac{\partial p}{\partial y}}{\omega \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)^2}}, \quad \text{oder:}$$

$$(7) \quad \omega \gamma \cdot \cos \varepsilon = - \frac{1}{\rho} \left\{ u \frac{\partial p}{\partial x} + v \frac{\partial p}{\partial y} \right\}.$$

Multipliziert man die Gleichungen (5), die erste mit  $u$ , die zweite mit  $v$  und addirt, so ist:

$$\omega \cdot \gamma \cdot \cos \varepsilon = k \omega^2 + u \frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{1}{2} \left\{ u \left( \frac{\partial \omega}{\partial x} \right)^2 + v \left( \frac{\partial \omega}{\partial y} \right)^2 \right\},$$

oder:

$$\gamma \cos \varepsilon = k \omega + \frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y},$$

wofür man auch mit Benutzung der Bezeichnung:

$$(8) \quad \frac{d\omega}{dt} = \frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y}, \quad \text{schreiben kann: } \gamma \cos \varepsilon = k \omega + \frac{d\omega}{dt}.$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich viele Folgerungen ziehen, welche zu besonders einfachen Sätzen führen, wenn die Windgeschwindigkeiten so klein sind, dass die Glieder  $u(\partial \omega / \partial x) + v(\partial \omega / \partial y)$  vernachlässigt werden. Angenähert richtig werden die folgenden Sätze aber auch dann sein, wenn die Geschwindigkeiten grösser sind.

a) Vergleicht man ein unveränderliches und ein seiner Intensität nach veränderliches Windsystem, von denen wir voraussetzen wollen, dass sie in einem bestimmten Augen-

blick überall gleiche Geschwindigkeiten und gleiche Gradienten habe, so ist die Abweichung von der Windrichtung von dem Gradienten bei dem veränderlichen System kleiner als bei dem unveränderlichen, wenn die Intensität zunimmt, und umgekehrt.

b) Vergleicht man bei ein und demselben, in fortschreitender Bewegung befindlichen Windsystem, zwei Punkte welche gleiche Geschwindigkeit und gleiche Gradienten haben, so ist die Abweichung der Windrichtung, da wo die Geschwindigkeit zunimmt, kleiner als an dem Punkt, wo dieselbe abnimmt. Also an der Vorderseite einer wandernden Cyclone werden die Abweichungen vom Gradienten im allgemeinen kleiner sein, als an der hinteren Seite.

c) Bei stationären Bewegungen von mässiger Intensität ( $d\omega/dt = 0$ ) ist die Geschwindigkeit der Projection des Gradienten auf die Bewegungsrichtung proportional. Ferner ist bei gleichen Gradienten und gleicher Geschwindigkeit die Abweichung der Windrichtung um so grösser, je kleiner die Reibung ist.

Einzelne dieser Sätze sind für specielle Fälle schon von Guldberg und Mohn nachgewiesen worden. Auch A. Sprung<sup>1)</sup> ist auf ganz anderem Wege zu den unter ausgesprochenen Sätzen gelangt.

Ich gehe nun zur Untersuchung der unveränderlichen Windsysteme über, setze also voraus, dass:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial t} = 0.$$

Setzt man ferner:

$$(9) \quad P = \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2}(u^2 + v^2),$$

so geben die Gleichungen (5):

$$(10) \quad \frac{\partial P}{\partial x} + ku = -(\lambda + \zeta)v, \quad \frac{\partial P}{\partial y} + kv = +(\lambda + \zeta)u.$$

Führt man in dieselben für  $u$  und  $v$  Ausdrücke von der in der Hydrodynamik gebräuchlichen Form ein:

$$(11) \quad u = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial W}{\partial x},$$

1) A. Sprung, Beibl. 5. p. 240. 1881.



und setzt:

$$(12) \quad f_1 = P + k\varphi - \lambda W, \quad f_2 = kW + \lambda\varphi,$$

so erhält man:

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{\partial f_1}{\partial x} + \frac{\partial f_2}{\partial y} = -\zeta \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial W}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial f_1}{\partial y} - \frac{\partial f_2}{\partial x} = +\zeta \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial y} \right). \end{cases}$$

Ferner müssen die Functionen  $\varphi$  und  $W$  nach den Gleichungen (1<sub>a</sub>), (1<sub>b</sub>) und (4), den partiellen Differentialgleichungen genügen für äussere Gebiete:

$$(14_a) \quad \Delta\varphi = 0.$$

für innere Gebiete:

$$(14_b) \quad \Delta\varphi = -c,$$

und in beiden Gebieten:

$$(15) \quad \Delta W = \zeta,$$

worin  $\Delta$  für  $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$  gesetzt ist.

Für Gegenden reiner Horizontalbewegungen lassen sich Lösungen dieser Gleichungen von grosser Allgemeinheit angeben, die zunächst gesondert besprochen werden sollen.

#### 4. Luftströmungen in Gebieten reiner Horizontalbewegung.

Wenn der Voraussetzung nach in dem ganzen betrachteten Gebiet  $\Delta\varphi = 0$ , ist, so kann man auch  $\zeta = 0$  setzen. Man genügt dann den Gleichungen (13), wenn man setzt:

$$f_1 = \text{Const.}, \quad f_2 = \text{Const.}$$

Die zweite dieser Gleichungen liefert:

$$(16) \quad W = -\frac{\lambda}{k} \varphi,$$

wobei eine willkürliche Constante fortgelassen werden kann.

Dann folgt aus der Gleichung für  $f_1$ :

$$(17) \quad P = \text{Const.} - k\varphi \left( 1 + \frac{\lambda^2}{k^2} \right).$$

Die Geschwindigkeitscomponenten sind:

$$(18) \quad u = \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\lambda}{k} \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\lambda}{k} \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

$$(19) \quad \omega^2 = u^2 + v^2 = \left\{ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \right\} \left( 1 + \frac{\lambda^2}{k^2} \right).$$

Endlich erhält man aus (17):

$$(20) \quad \frac{p}{\varrho} = \text{Const.} - \left(1 + \frac{\lambda^2}{k^2}\right) \left\{ k\varphi + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 \right] \right\}.$$

Sämmtliche Ausdrücke enthalten noch die nicht näher bestimmte Function  $\varphi$ , welche nur an die Bedingung:  $\Delta \varphi = 0$  gebunden ist. Solche Functionen kann man leicht und auf verschiedene Weise finden.

Bringt man die Function einer complexen Variablen  $x + iy$  auf die Form:

$$F(x + iy) = \varphi + i\psi,$$

so genügen sowohl  $\varphi$  als auch  $\psi$  der vorgeschriebenen Differentialgleichung. Ausserdem stehen beide Functionen in den folgenden Beziehungen zu einander:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichungen kann man leicht die Windbahnen allgemein angeben. Man erhält dieselben aus der Differentialgleichung:

$$u \, dy = v \, dx.$$

$$\frac{\lambda}{k} \left\{ \frac{\partial \varphi}{\partial x} \, dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \, dy \right\} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \, dy - \frac{\partial \varphi}{\partial y} \, dx.$$

Führt man auf der rechten Seite  $\psi$  ein, so ist die Gleichung der Bahnlinien:

$$(21) \quad \psi - \frac{\lambda}{k} \varphi = \text{Const.}$$

Die Windbahnen schneiden das System der Linien  $\varphi = \text{Const.}$  unter überall gleichen Winkeln. Bezeichnet man den Winkel der Windrichtung mit der Normalen der Curven  $\varphi = \text{Const.}$  durch  $\varepsilon$ , so ist:

$$\text{tg } \varepsilon = \frac{\lambda}{k}.$$

Bei Luftströmungen von mässiger Geschwindigkeit kann in der Gleichung (20) das Glied  $\frac{1}{2} \{ (\partial \varphi / \partial x)^2 + (\partial \varphi / \partial y)^2 \}$  im Vergleich zu  $\varphi$  vernachlässigt werden. In diesem Fall werden die Isobaren ( $p = \text{Const.}$ ) identisch mit den Curven  $\varphi = \text{Const.}$ , und man erhält den allgemeinen Satz:

In Gebieten reiner Horizontalbewegung und bei mässiger Windgeschwindigkeit ist der Winkel zwischen der Windrichtung und dem Gradienten con-

stant und hängt nur von der Rotationsconstante und der Reibungsconstante ab, ist aber unabhängig von dem Verlauf der Isobaren.

Die eben besprochene Beziehung haben Guldberg und Mohn<sup>1)</sup> für die speciellen Fälle geradliniger und kreisförmiger Isobaren gefunden.

Die in den Gleichungen (18), (19), (20) enthaltenen, allgemeinen Lösungen kann man nun so anwenden, dass man die Function  $\varphi$  einem gegebenen Isobarensystem anpasst. Ist dies gelungen, so sind durch die beiden ersten Gleichungen die Luftströmungen bestimmt.

Handelt es sich z. B. um ein Gebiet, welches unter dem Einfluss beliebig vieler, aber entfernter Druckminima und Druckmaxima steht, so kann man angenähert setzen:

$$\varphi = \sum c \cdot \log \rho.$$

Hierin bedeutet  $\rho$  die Entfernung des Punktes  $x y$  von den einzelnen Gebieten verticaler Ströme, wobei vorausgesetzt ist, dass die Dimensionen dieser Gebiete klein sind im Vergleich zu den Entfernungen. Genau richtig würde der Werth von  $\varphi$  sein, wenn alle inneren Gebiete kreisförmig begrenzt wären. Dann bedeutete  $\rho$  die Entfernung von den Kreismittelpunkten. Die Constanten  $c$  hängen von der Intensität der verticalen Ströme ab. Sie sind positiv für die Minima, negativ für die Maxima. Die Annahme:

$F(x + iy) = (x + iy)^2$ , und daraus:  $\varphi = x^2 - y^2$ ,  $\psi = 2xy$ , führt auf ein schon von Guldberg und Mohn<sup>2)</sup> behandeltes Beispiel.

Die Potentialcurven:

$$x^2 - y^2 = \text{Const.},$$

und die Strömungslinien:

$$2xy - \frac{\lambda}{k}(x^2 - y^2) = \text{Const.},$$

sind Systeme gleichseitiger Hyperbeln.

Setzt man:

$$F(x + iy) = \log(x + iy),$$

so ist:  $\varphi = \log r$ ,  $\psi = \vartheta$ , wenn:

1) Guldberg und Mohn, Études etc. 1. p. 23 u. 26.

2) Guldberg und Mohn, l. c. etc. 2. p. 51 u. 52.



$$x = r \cos \vartheta, \quad y = r \sin \vartheta.$$

Die Isobaren bestehen aus concentrischen Kreisen. Die Windbahnen sind logarithmische Spiralen mit der Gleichung:

$$\vartheta - \frac{\lambda}{k} \log r = \text{Const.}$$

### 5. Das stationäre Windsystem.

In der Meteorologie wird jetzt wohl allgemein angenommen, dass die Winde an der Erdoberfläche ihre Entstehung und Unterhaltung verticalen Luftströmungen verdanken, welche auf gewisse Gebiete beschränkt sind. Nehmen wir an, es sei ein solches, beliebig begrenztes Gebiet gegeben, über welchem ein Luftstrom aufsteigt, dessen Geschwindigkeit in der Nähe der Erdoberfläche durch die Constante  $c$  bestimmt ist. Hierdurch muss das ganze, davon abhängende Windsystem, sowie die Druckvertheilung auf dem ganzen Gebiet bestimmt sein. Es ist daher die Aufgabe der Rechnung, alle dabei in Betracht kommenden Grössen sowohl für das innere, als auch für das äussere Gebiet anzugeben.

Zu dem Zweck sind die Functionen  $\varphi$  und  $W$  passend zu bestimmen. Die erstere ergibt sich ohne weiteres aus bekannten Sätzen der Potentialtheorie. Da diese Function in dem äusseren Gebiet der partiellen Differentialgleichung  $\Delta \varphi = 0$ , in dem inneren Gebiet der Gleichung  $\Delta \varphi = -c$  genügen muss, so ist<sup>1)</sup>:

$$(22) \quad \varphi = -\frac{c}{2\pi} \int d\sigma \log \rho.$$

Hier bedeutet  $\rho$  die Entfernung des Flächenelements  $d\sigma$  von dem Punkt  $x, y$ . Das Integral ist auszudehnen über das gegebene, innere Gebiet. Das Geschwindigkeitspotential ist also das logarithmische Potential einer Massenschicht von der Dichtigkeit  $-c/2\pi$ , welche das Gebiet des aufsteigenden Luftstroms bedeckt. Die Function  $\varphi$  selbst, sowie ihre ersten Differentialquotienten verändern sich stetig in der ganzen Ebene auch an den Grenzen des äusseren und inneren Gebiets.

1) Vgl. G. Kirchhoff. Vorles. über Mechanik p. 195. 1876.

Für das äussere Gebiet ist hiernach auch die Function  $W$  bekannt. Es ist:

$$W = -\frac{\lambda}{k} \varphi.$$

Um diese Function auch für das innere Gebiet zu bestimmen, muss man auf die Gleichungen (13):

$$\frac{\partial f_1}{\partial x} + \frac{\partial f_2}{\partial y} = -\zeta \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial W}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial y} - \frac{\partial f_2}{\partial x} = +\zeta \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial y} \right)$$

zurückgehen. Macht man zunächst die Annahme, dass  $\zeta$  in dem ganzen, inneren Gebiet constant ist, so kann man schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial x} (f_1 - \zeta W) + \frac{\partial}{\partial y} (f_2 + \zeta \varphi) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial y} (f_1 - \zeta W) - \frac{\partial}{\partial x} (f_2 + \zeta \varphi) = 0.$$

Die Gleichungen werden erfüllt, wenn man setzt:

$$f_1 - \zeta W = \text{Const.}, \quad f_2 + \zeta \varphi = \text{Const.}$$

Insbesondere folgt aus der letzten Gleichung bei Berücksichtigung von Gl. (12):

$$k W + (\lambda + \zeta) \varphi = \text{Const.},$$

$$W = -\frac{\lambda + \zeta}{k} \varphi + \text{Const.}$$

Aus der vorigen Gleichung kann man auch bilden:

$$k \Delta W + (\lambda + \zeta) \Delta \varphi = 0, \quad \text{oder:} \quad k \zeta = c (\lambda + \zeta),$$

$$\zeta = \frac{\lambda c}{k - c}, \quad \text{und:} \quad W = -\frac{\lambda}{k - c} \varphi + \text{Const.}$$

Die gefundenen Werthe von  $W$  gehen aber im allgemeinen an der Grenze der beiden Gebiete, ebenso wenig wie ihre Differentialquotienten, continuirlich in einander über. Daraus folgt, dass auch die Geschwindigkeitscomponenten, also sowohl die Geschwindigkeit, als auch ihre Richtung plötzliche Veränderungen von endlicher Grösse an der Grenze erleiden. Wir haben daher nur eine particuläre Lösung und nicht eine allgemein gültige gefunden. Diese particuläre Lösung ist es, welche Guldberg und Mohn in dem speciellen Falle einer kreisförmigen Begrenzung des

inneren Gebiets benutzt haben. Sie finden dem entsprechend, dass die Windrichtung in dem äusseren Gebiet mit den radialen Gradienten einen Winkel  $\varepsilon$  bildet, für welchen:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\lambda}{k},$$

während in dem inneren Gebiet der Winkel  $\varepsilon'$  durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varepsilon' = \frac{\lambda}{k - c} \quad \text{bestimmt ist.}$$

Noch weniger zulässig sind die Consequenzen, wenn man sich das innere Gebiet durch eine andere Curve, etwa durch eine Ellipse, begrenzt denkt. In diesem Fall würde bei Benutzung der particulären Lösung an einzelnen Stellen der Grenze von aussen mehr Luft zufließen, als abfließen, an anderen Stellen fände ein umgekehrtes Verhalten statt. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man die bekannten Werthe des logarithmischen Potentials einer Ellipse<sup>1)</sup> benutzt. Wenn demnach  $W$  ebenfalls als das logarithmische Potential einer Massenschicht des inneren Gebiets anzusehen ist, so darf dieselbe doch nicht als constant angenommen werden. Ihr Werth ist für jedes gegebene Gebiet besonders zu bestimmen. Diese Berechnung soll nun für den Fall eines kreisförmigen Gebiets durchgeführt werden.

#### 6. Cyclone mit kreisförmigem, innerem Gebiet.

Das Gebiet des aufsteigenden Luftstroms sei begrenzt durch einen Kreis mit dem Radius  $R$ . Der Mittelpunkt desselben sei der Anfangspunkt des Coordinatensystems. Man setze:

$$r^2 = x^2 + y^2.$$

Dann lässt sich zunächst das Geschwindigkeitspotential leicht ausrechnen, Est ist:

für einen äusseren Punkt:

$$(23_a) \quad \varphi_a = -\frac{c}{2} R \log r,$$

für einen inneren Punkt:

$$(23_b) \quad \varphi_i = -\frac{c}{4} \left\{ R^2 (2 \log R - 1) + r^2 \right\}.$$

Ferner ist für einen äusseren Punkt:

---

1) Kirchhoff, Vorles. über Mechanik p. 217. 1876.



$$W_a = \frac{\lambda c}{2k} R \cdot \log r.$$

Von den noch zu bestimmenden Functionen  $\zeta$ ,  $W_i$  und  $P$  kann jedenfalls vorausgesetzt werden, dass dieselben allein von  $r$  abhängen.

Berücksichtigt man ferner, dass:

$$\frac{\partial f(r)}{\partial x} = \frac{df(r)}{dr} \cdot \frac{x}{r},$$

so kann man die Gleichungen (13) schreiben:

$$\begin{aligned} x \frac{df_1}{dr} + y \frac{df_2}{dr} &= -\zeta \left( y \frac{d\varphi}{dr} - x \frac{dW}{dr} \right), \\ y \frac{df_1}{dr} - x \frac{df_2}{dr} &= +\zeta \left( x \frac{d\varphi}{dr} + y \frac{dW}{dr} \right). \end{aligned}$$

Multipliziert man die erste mit  $x$ , die zweite mit  $y$  und addirt, so ist:

$$\frac{df_1}{dr} = \zeta \frac{dW}{dr},$$

oder wenn man den Werth von  $f_1$  einsetzt:

$$(24) \quad \frac{dP}{dr} = -k \frac{d\varphi}{dr} + (\lambda + \zeta) \frac{dW}{dr}.$$

Wird dagegen die erste der obigen Gleichungen mit  $y$ , die zweite mit  $x$  multiplicirt und subtrahirt, so ist:

$$(25) \quad \begin{aligned} \frac{df_2}{dr} &= -\zeta \frac{d\varphi}{dr}, & \text{oder:} \\ k \frac{dW}{dr} + (\lambda + \zeta) \frac{d\varphi}{dr} &= 0. \end{aligned}$$

Da ferner:

$$\zeta = \Delta W = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dW}{dr} \right) \quad \text{und:} \quad \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{c}{2} r,$$

so hat man in Gleichung (25) eine gewöhnliche Differentialgleichung zur Bestimmung von  $W_i$ .

Setzt man noch:

$$(26) \quad \frac{2k}{c} = \mu, \quad \text{so lautet dieselbe:}$$

$$r \frac{d}{dr} \left( r \frac{dW}{dr} \right) + \lambda r^2 = \mu \left( r \frac{dW}{dr} \right).$$

Dieselbe gibt:

$$\left( r \frac{dW}{dr} \right) = A \cdot r^\mu + \frac{\lambda}{\mu - 2} r^2,$$

worin  $A$  die Integrationsconstante ist.

Schliesslich ist:

$$\frac{dW}{dr} = A \cdot r^{\mu-1} + \frac{\lambda}{\mu-2} r.$$

Die Constante  $A$  ist nun so zu bestimmen, dass an der Grenze beider Gebiete, d. h. für  $r = R$  die Bewegungen continuirlich in einander übergehen. Da nun:

$$u = \frac{x}{r} \frac{d\varphi}{dr} + \frac{y}{r} \frac{dW}{dr}, \quad v = \frac{y}{r} \frac{d\varphi}{dr} - \frac{x}{r} \frac{dW}{dr},$$

so müssen an der Grenze:

$$\frac{d\varphi_a}{dr} = \frac{d\varphi_i}{dr}, \quad \frac{dW_a}{dr} = \frac{dW_i}{dr}$$

sein. Für die Function  $\varphi$  ist dies der Fall. Es ist noch zu bewirken, dass die entsprechende Gleichung durch die Function  $W$  erfüllt wird.

Da:  $\frac{dW_a}{dr} = \frac{\lambda c}{2k} r,$  so muss:

$$\frac{dW_i}{dr} = \frac{\lambda c}{2k} R, \quad \text{für } r = R \text{ sein.}$$

Dies ist der Fall, wenn man setzt:

$$A = \frac{-2\lambda}{\mu(\mu-2)} R^{2-\mu},$$

Demnach ist schliesslich:

$$\frac{dW_i}{dr} = \frac{\lambda}{\mu-2} r \left\{ 1 - \frac{2}{\mu} \left( \frac{r}{R} \right)^{\mu-2} \right\},$$

oder wenn man zur Abkürzung setzt:

(27)  $f(r) = 1 - \frac{2}{\mu} \left( \frac{r}{R} \right)^{\mu-2},$  so ist:

(28)  $\frac{dW_i}{dr} = \frac{\lambda}{\mu-2} r \cdot f(r).$

Die Function  $f(r)$  kann man nach (26) auch schreiben =

$$1 - \frac{c}{k} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \left( \frac{k-c}{c} \right).$$

Sie gibt: 1, für  $r = 0$ , und  $(k-c)/k$ , für  $r = R$ .

Hiernach hat sich ergeben:

a) für das äussere Gebiet.

(29) 
$$\begin{cases} u = -\frac{c}{2} \frac{R^2}{r^2} \left\{ x - \frac{\lambda}{k} y \right\}, & \omega = \frac{c}{2} \frac{R^2}{r^2} \sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{k^2}}, \\ v = -\frac{c}{2} \frac{R^2}{r^2} \left\{ y + \frac{\lambda}{k} x \right\}, & \text{tg } \varepsilon = \frac{\lambda}{k}. \end{cases}$$

b) für das innere Gebiet:

$$(30) \begin{cases} u = -\frac{c}{2} \left\{ x - \frac{\lambda}{k-c} y \cdot f(r) \right\}, & \omega = \frac{c}{2} \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda}{k-c} \right)^2 (f(r))^2}, \\ v = -\frac{c}{2} \left\{ y + \frac{\lambda}{k-c} x \cdot f(r) \right\}, & \operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\lambda}{k-c} f(r). \end{cases}$$

In diesen Gleichungen bedeutet  $\varepsilon$  den Winkel zwischen der Windrichtung und dem Gradienten, welcher mit dem Radius zusammenfällt.

Diese Ausdrücke unterscheiden sich von den bei Guldberg und Mohn gegebenen Lösungen — abgesehen von einigen kleinen Aenderungen in den Bezeichnungen — durch das Hinzusetzen der Function  $f(r)$ , an deren Stelle dort der Factor 1 steht.

Die aufgestellten Ausdrücke sind einer Beschränkung unterworfen. Es muss:

$$\mu > 2, \text{ oder } k > c$$

sein, da sonst für  $r = 0$ ,  $f(r)$  unendlich gross würde, und im inneren Gebiet eine Abweichung des Windes vom Gradienten nach der linken, statt nach der rechten Seite stattfände.

Die Abweichung der Windrichtung vom Gradienten ist im äusseren Gebiet constant, im inneren nimmt dieselbe continuirlich zu und erreicht für  $r = 0$ , den Grenzwert:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\lambda}{k-c}.$$

Ich gehe nun zur Berechnung des Druckes über. Nach Gl. (17) ist für das äussere Gebiet:

$$P_a = \text{Const} - k \varphi_a \left( 1 + \frac{\lambda^2}{k^2} \right),$$

also: 
$$P_a = \text{Const} + \frac{k c}{2} \left( 1 + \frac{\lambda^2}{k^2} \right) R^2 \cdot \operatorname{Igr}.$$

Für das innere Gebiet ist die Gleichung (24) zu benutzen. Nach derselben ist:

$$\frac{dP_i}{dr} = -k \frac{d\varphi}{dr} + (\lambda + \zeta) \frac{dW}{dr}.$$

Nach GL (25) ist aber:

$$\lambda + \zeta = -k \frac{\frac{dW}{dr}}{\frac{d\varphi}{dr}}. \quad \text{Also:}$$



$$P = \text{Const.} - k\varphi - k \int \frac{\left(\frac{dW}{dr}\right)^2}{\frac{d\varphi}{dr}} dr.$$

Die willkürliche Constante kann man sich dadurch bestimmt denken, dass man den Werth von  $P$  für  $r = 0$ , ( $p/\varrho$  für das Centrum der Depression) als gegeben ansieht. Derselbe sei  $P_0$ . Dann ist:

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} P_i = P_0 + F(r), \text{ worin gesetzt ist:} \\ P(r) = \frac{kc}{4} r^2 \left\{ 1 + \left( \frac{\lambda}{k-c} \right)^2 \left( 1 + \frac{8}{\mu^2} \left( \frac{r}{R} \right)^{\mu-2} + \frac{4}{\mu^2(\mu-1)} \left( \frac{r}{R} \right)^{2\mu-4} \right) \right\} \end{array} \right\}$$

Da  $P_0$  und  $P_i$  an der Grenze continuirlich ineinander übergehen müssen, so ist demgemäss die Constante in dem Ausdruck für  $P_0$  zu bestimmen, und es ist;

$$(32) \quad P_0 = P_0 + F(R) + \frac{kc}{2} \left( 1 + \frac{\lambda^2}{k^2} \right) R^2 \lg \frac{r}{R}.$$

Nach Gl. (9) erhält man den Druck:

$$\frac{p}{\varrho} = P - \frac{1}{2} \omega^2.$$

Bezeichnet man denselben in dem Centrum der Depression, wo  $\omega = 0$  ist, mit  $p_0$ , so ist im inneren Gebiet:

$$(33) \quad \frac{p-p_0}{\varrho} = F(r) - \frac{1}{2} \omega^2,$$

im äusseren Gebiet:

$$(34) \quad \frac{p-p_0}{\varrho} = F(R) + \frac{kc}{2} \left( 1 + \frac{\lambda^2}{k^2} \right) R^2 \lg \frac{r}{R} - \frac{1}{2} \omega^2.$$

#### 7. Zahlenbeispiel für eine Cyclone. Bemerkung über Anticyclonen.

Um die Brauchbarkeit der im letzten Abschnitt gewonnenen Formeln zur Anpassung an Cyclonen, wie sie in der Natur vorkommen, zu zeigen, habe ich die Rechnung für ein Zahlenbeispiel durchgeführt.

Hierbei habe ich gesetzt:

$$\lambda = 0,00012.$$

Dieser Werth entspricht einer mittleren Breite von  $55\frac{1}{2}^\circ$ . Für  $k$  habe ich die gleiche Zahl gewählt. Dabei ist der Einfluss der Reibung als ziemlich gross angenommen.

Zur vollständigen Bestimmung des Windsystems muss

noch die Constante  $c$  des aufsteigenden Luftstroms und die Grösse des inneren Gebiets bekannt sein. Man kann hierzu auf verschiedene Weise gelangen. Man kann eine gewisse Druckdifferenz zwischen dem Centrum und einem Kreise mit bekanntem Radius als gegeben ansehen. Man kann aber auch annehmen, dass die Windgeschwindigkeit in einer gewissen Entfernung vom Centrum bekannt ist. Ich habe die letzte Annahme gewählt.

Das Windsystem mag also dadurch charakterisirt sein, dass in einer Entfernung von 1000 km vom Centrum die Windgeschwindigkeit 10 m beträgt.

Nach Gl. (29) ist, wenn man noch  $\lambda = k$  setzt:

$$\omega = \frac{cR^2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{r}.$$

Setzt man hierin:

$$\omega = 10 \text{ m}, r = 1000000 \text{ m}, \text{ so ist: } cR^2 = 10000000 \sqrt{2}.$$

Da ferner  $c < k$  sein muss, so folgt aus dieser Gleichung, dass:  $R > 343,3 \text{ km}$  sein muss.

Bei der Wahl passender Werthe von  $c$  und  $R$  ist noch ein Umstand zu berücksichtigen. Die Discussion der Formel 30 für die Geschwindigkeit  $\omega$  zeigt, dass bei der gemachten Annahme  $\lambda = k$  das Maximum der Windgeschwindigkeit in die Grenze der beiden Gebiete fällt. Je kleiner man das innere Gebiet wählt, um so grösser fällt die Maximalgeschwindigkeit ( $\omega_R$ ) aus. In der folgenden Tabelle sind einige zusammen gehörende Werthsysteme von:  $c$ ,  $\mu$ ,  $R$  und  $\omega_R$  angegeben.

Tabelle I.

$c$	$\mu$	$R \text{ km}$	$\omega_R \text{ m}$
$\frac{1}{2}k$	$\frac{1}{2}$	383,8	26,06
$\frac{2}{3}k$	3	420,4	23,78
$\frac{k}{2}$	4	485,5	20,60
$\frac{k}{3}$	6	594,6	16,82

Die weitere Rechnung habe ich für den ersten Fall:  $c = 4k/5$  durchgeführt. Die Resultate derselben sind in der

Tabelle II zusammengestellt. Dabei wurden die Gleichungen (29) und (30) zur Berechnung der Geschwindigkeiten  $\omega$  und der Abweichungen  $\varepsilon$  der Windrichtung von den radialen Gradienten benutzt. Berechnet wurden ferner nach Gl. (31), (32), (33), (34) die Druckdifferenzen in den Kreisen vom Radius  $r$  gegen das Centrum. Dieselben sind aber aus den in der Hydrodynamik gebräuchlichen Einheiten umgerechnet in Differenzen des Barometerstandes ( $b-b_0$ ). Dies geschieht recht einfach, wenn man berücksichtigt, dass  $p/\rho$  für  $b=760$  mm dem Quadrat der Newton'schen Schallgeschwindigkeit gleich ist, also nach der Proportion:

$$b-b_0 : 760 = \frac{1}{\rho} (p-p_0) : (279,9)^2.$$

Die Gradienten  $\gamma$  sind hier die Differenzen der Barometerstände für 100 km.

Tabelle II.

$r$ (km)	$\omega$ (m)	$\varepsilon$	$b-b_0$ (mm)	$\gamma$ (mm)
0	0	78° 41'	0	2,37
100	14,99	71° 19'	2,37	4,64
200	22,44	64° 40'	7,01	5,08
300	25,53	55° 39'	12,04	4,78
383,8	26,06	45° —'	15,88	
400	25,00	45° —'	16,82	4,76
500	20,00	45° —'	21,58	3,60
600	16,67	45° —'	25,18	2,66
800	12,50	45° —'	30,50	1,95
1000	10,00	45° —'	34,45	

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Cyclone ein breites Sturmgebiet von  $r=200$  bis  $r=500$  km enthält, von dem ein Theil in das innere, ein anderer in das äussere Gebiet fällt. Selbstverständlich sind dort die Gradienten am grössten. Die Isobaren liegen daher dort am engsten bei einander.

Aus den Werthen der Constante  $c$ , welche überhaupt noch zulässig sind, ergibt sich, dass die Geschwindigkeit des aufsteigenden Luftstroms eine ausserordentlich kleine ist. Bei dem durchgeführten Beispiel war  $c=0,000096$ . Nimmt



man an, dass die Formel  $w = cz$  noch bis zu einer Höhe von 1000 m richtig wäre, so würde dort die verticale Geschwindigkeit erst den Werth von etwa 0,1 m erreichen.

Bisher war ausschliesslich von Gebieten mit aufsteigendem Luftstrom und dadurch entstehenden Cyclonen die Rede. Es lag nahe, in ganz ähnlicher Weise die Theorie der absteigenden Luftströme und der davon abhängenden Anticyclonen zu entwickeln und auch hier als Beispiel ein kreisförmig begrenztes, inneres Gebiet anzunehmen. Vor genauerer Ausführung der Rechnung hatte ich geglaubt, dass es sich hierbei einfach um den Wechsel des Vorzeichens der Constanten  $c$  handeln würde. Dabei stösst man aber auf eine eigenthümliche Schwierigkeit. Die in den Ausdrücken für die Geschwindigkeitscomponenten im inneren Gebiet auftretende Function:

$$f(r) = 1 - \frac{2}{\mu} \left( \frac{r}{R} \right)^{\mu-2}, \text{ worin } \mu = \frac{2k}{c} \text{ ist,}$$

würde für negative Werthe von  $c$  und  $\mu$  und für  $r=0$ , unendlich gross werden. Dasselbe gilt von der in dem Ausdruck für den Druck auftretenden Function  $F(r)$ . Daraus folgt, dass die aufgestellten Formeln nicht mit verändertem Vorzeichen von  $c$  auf Anticyclonen angewandt werden dürfen.

Druckminima und Druckmaxima zeigen daher in der theoretischen Behandlung einen charakteristischen Unterschied. Dies entspricht aber, wie ich glaube, auch dem wirklichen Verhalten beider Erscheinungen. Die Depressionen sind gewöhnlich auf eng begrenzte Gebiete beschränkt, aber von erheblicher Intensität, die Druckmaxima dagegen mit geringer Intensität über weite Flächen ausgebreitet.

Beide Erscheinungen stehen ausserdem derart in innerem Zusammenhang, dass man die aufsteigenden Luftströme als die Ursache der absteigenden Ströme ansehen kann. Hiernach gehört zu einer vollständigen Cyclone ein inneres Gebiet mit aufsteigendem Luftstrom, eine dasselbe umgebende Zone reiner Horizontalbewegung und in grösserer Entfernung vom Centrum ein ringförmiges Gebiet absteigender Luftströme.

Nimmt man an, dass die Grenzen der drei Gebiete aus

concentrischen Kreisen bestehen, so wäre es nicht schwer, mit Hülfe der angezogenen Potentialtheorie das Windsystem auf dem ganzen Gebiete zu berechnen. In diesem Fall, wo es sich um ein ringförmiges Gebiet mit absteigendem Luftstrom handelt, ist die Benutzung der Function  $f(r)$  auch mit negativem Vorzeichen von  $\mu$  zulässig und kann benutzt werden, an der Grenze der beiden ringförmigen Gebiete die Continuität der Bewegung herzustellen. Gibt es mehrere Depressionsgebiete mit aufsteigenden Luftströmen, etwa in *A, B, C* (Fig. 10), so ist jedes derselben zunächst von einer Zone reiner Horizontalbewegung umgeben, an welche sich dann weitere ringförmige Zonen absteigender Bewegung anschliessen. Ich habe in der Figur die Gebiete der aufsteigenden und absteigenden Ströme durch doppelte und einfache Schraffirung unterschieden. In der Gegend, wo die verschiedenen Ringsysteme der aufsteigenden Luftströme ineinander übergehen, wird ein Gebiet von höchstem Druck mit anticyclonaler Luftbewegung liegen, etwa innerhalb der Isobare *MNP*. Immerhin dürfte der charakteristische Unterschied der Gebiete mit aufsteigenden und absteigenden Luftströmen darin bestehen, dass erstere aus abgeschlossenen, einfach zusammenhängenden Flächenstücken bestehen, letztere dagegen aus einem Netz mehrfach zusammenhängender Regionen.

Halle a. S., Juni 1882.

Nachträglicher Zusatz. Nach Uebersendung der vorstehenden Abhandlung an die Redaction der *Annalen der Physik* fand ich in dem Maiheft der Zeitschrift der österr. Gesellschaft für Meteorologie. (17. p. 161—175) ein Referat von Hrn. Dr. A. Sprung über den zweiten Theil der unter dem Titel „Meteorological researches“ gesammelten Abhandlungen von W. Ferrel. Aus demselben ersehe ich, dass die von mir geäusserte Ansicht über Gebiete mit hohem Druck schon früher von Ferrel ausgesprochen worden ist. Wenn demnach meine Ansicht sich als nicht mehr neu herausstellt, so freue ich mich doch, zu sehen, dass dieselbe von einem hervorragenden Meteorologen getheilt wird.

# VIII. Ueber die Newton'schen Staubringe; von K. Exner.

Zweite Fortsetzung und Schluss.<sup>1)</sup>

Wenn die von der punktförmigen Spalte des Spectralapparates kommenden parallelen Strahlen, nachdem sie von einem ebenen Spiegel nahe normal reflectirt worden und zweimal, vor und nach der Reflexion, durch dieselbe ebene Bestäubungsfläche gegangen sind, sich in der Focalebene des Beobachtungsfernrohres vereinigen, so nimmt man in der Umgebung des Bildes der Lichtquelle ein System von Beugungsringen wahr, welches Hr. E. Lommel die Newton'schen Staubringe genannt hat. Selbstverständlich kommt bei diesem Versuche auch eine planparallele Glasplatte zur Verwendung, welche die Strahlen nach der Reflexion und doppelten Beugung seitlich in das Beobachtungsfernrohr reflectirt.

Ich gelangte zu einer Intensitätsgleichung für diese Classe von Beugungserscheinungen mit Hülfe zweier Principie, des Principis von Babinet und eines Principis, welches ich das Princip der Erhaltung der Intensität nennen werde.

## 1. Das Princip von Babinet.

Befindet sich zwischen Spaltfernrohr und Beobachtungsfernrohr in dem Bündel paralleler Strahlen ein lichtbeugendes Körperchen, so wird der den Querschnitt des Körperchens deckende Theil der ebenen Lichtwellenfläche unterdrückt. Sieht man hinsichtlich der Fortpflanzung des Lichtes jeden Punkt der Wellenfläche als ein Elementarstrahlencentrum an, so ist der Effect dieser Unterdrückung derselbe, als wenn sie nicht stattfinden, hingegen ein den Querschnitt des Körperchens deckender Theil einer Wellenfläche von entgegengesetzter Phase hinzutreten würde. Dies gilt von allen Theilchen, welche sich im Gange der Strahlen befinden, mögen sie in einer Ebene liegen oder nicht. In jedem Punkte der Focalebene des Beobachtungsfernrohres hat man sonach erstlich das Licht, welches sich ohne die beugenden Körperchen

1) K. Exner, Wied. Ann. 9. p. 239. 1880 u. 11. p. 218. 1880.



concentrischen Kreisen bestehen, so wäre es nicht schwer, mit Hülfe der angezogenen Potentialtheorie das Windsystem auf dem ganzen Gebiete zu berechnen. In diesem Fall, wo es sich um ein ringförmiges Gebiet mit absteigendem Luftstrom handelt, ist die Benutzung der Function  $f(r)$  auch mit negativem Vorzeichen von  $\mu$  zulässig und kann benutzt werden, an der Grenze der beiden ringförmigen Gebiete die Continuität der Bewegung herzustellen. Gibt es mehrere Depressionsgebiete mit aufsteigenden Luftströmen, etwa in  $A, B, C$  (Fig. 10), so ist jedes derselben zunächst von einer Zone reiner Horizontalbewegung umgeben, an welche sich dann weitere ringförmige Zonen absteigender Bewegung anschliessen. Ich habe in der Figur die Gebiete der aufsteigenden und absteigenden Ströme durch doppelte und einfache Schraffirung unterschieden. In der Gegend, wo die verschiedenen Ringsysteme der aufsteigenden Luftströme ineinander übergehen, wird ein Gebiet von höchstem Druck mit anticyclonaler Luftbewegung liegen, etwa innerhalb der Isobare  $MNP$ . Immerhin dürfte der charakteristische Unterschied der Gebiete mit aufsteigenden und absteigenden Luftströmen darin bestehen, dass erstere aus abgeschlossenen, einfach zusammenhängenden Flächenstücken bestehen, letztere dagegen aus einem Netz mehrfach zusammenhängender Regionen.

Halle a. S., Juni 1882.

Nachträglicher Zusatz. Nach Uebersendung der vorstehenden Abhandlung an die Redaction der Annalen der Physik fand ich in dem Maiheft der Zeitschrift der österr. Gesellschaft für Meteorologie. (17. p. 161—175) ein Referat von Hrn. Dr. A. Sprung über den zweiten Theil der unter dem Titel „Meteorological researches“ gesammelten Abhandlungen von W. Ferrel. Aus demselben ersehe ich, dass die von mir geäußerte Ansicht über Gebiete mit hohem Druck schon früher von Ferrel ausgesprochen worden ist. Wenn demnach meine Ansicht sich als nicht mehr neu herausstellt, so freue ich mich doch, zu sehen, dass dieselbe von einem hervorragenden Meteorologen getheilt wird.

# VIII. Ueber die Newton'schen Staubbringe; von K. Exner.

Zweite Fortsetzung und Schluss.<sup>1)</sup>

Wenn die von der punktförmigen Spalte des Spectralapparates kommenden parallelen Strahlen, nachdem sie von einem ebenen Spiegel nahe normal reflectirt worden und zweimal, vor und nach der Reflexion, durch dieselbe ebene Bestäubungsfläche gegangen sind, sich in der Focalebene des Beobachtungsfernrohres vereinigen, so nimmt man in der Umgebung des Bildes der Lichtquelle ein System von Beugungsringen wahr, welches Hr. E. Lommel die Newton'schen Staubbringe genannt hat. Selbstverständlich kommt bei diesem Versuche auch eine planparallele Glasplatte zur Verwendung, welche die Strahlen nach der Reflexion und doppelten Beugung seitlich in das Beobachtungsfernrohr reflectirt.

Ich gelangte zu einer Intensitätsgleichung für diese Classe von Beugungserscheinungen mit Hülfe zweier Principie, des Principis von Babinet und eines Principis, welches ich das Princip der Erhaltung der Intensität nennen werde.

## 1. Das Princip von Babinet.

Befindet sich zwischen Spaltfernrohr und Beobachtungsfernrohr in dem Bündel paralleler Strahlen ein lichtbeugendes Körperchen, so wird der den Querschnitt des Körperchens deckende Theil der ebenen Lichtwellenfläche unterdrückt. Sieht man hinsichtlich der Fortpflanzung des Lichtes jeden Punkt der Wellenfläche als ein Elementarstrahlencentrum an, so ist der Effect dieser Unterdrückung derselbe, als wenn sie nicht stattfinden, hingegen ein den Querschnitt des Körperchens deckender Theil einer Wellenfläche von entgegengesetzter Phase hinzutreten würde. Dies gilt von allen Theilchen, welche sich im Gange der Strahlen befinden, mögen sie in einer Ebene liegen oder nicht. In jedem Punkte der Focalebene des Beobachtungsfernrohres hat man sonach erstlich das Licht, welches sich ohne die beugenden Körperchen

1) K. Exner, Wied. Ann. 9. p. 239. 1880 u. 11. p. 218. 1880.



concentrischen Kreisen bestehen, so wäre es nicht schwer, mit Hülfe der angezogenen Potentialtheorie das Windsystem auf dem ganzen Gebiete zu berechnen. In diesem Fall, wo es sich um ein ringförmiges Gebiet mit absteigendem Luftstrom handelt, ist die Benutzung der Function  $f(r)$  auch mit negativem Vorzeichen von  $\mu$  zulässig und kann benutzt werden, an der Grenze der beiden ringförmigen Gebiete die Continuität der Bewegung herzustellen. Gibt es mehrere Depressionsgebiete mit aufsteigenden Luftströmen, etwa in  $A, B, C$  (Fig. 10), so ist jedes derselben zunächst von einer Zone reiner Horizontalbewegung umgeben, an welche sich dann weitere ringförmige Zonen absteigender Bewegung anschliessen. Ich habe in der Figur die Gebiete der aufsteigenden und absteigenden Ströme durch doppelte und einfache Schraffirung unterschieden. In der Gegend, wo die verschiedenen Ringsysteme der aufsteigenden Luftströme ineinander übergehen, wird ein Gebiet von höchstem Druck mit anticyclonaler Luftbewegung liegen, etwa innerhalb der Isobare  $MNP$ . Immerhin dürfte der charakteristische Unterschied der Gebiete mit aufsteigenden und absteigenden Luftströmen darin bestehen, dass erstere aus abgeschlossenen, einfach zusammenhängenden Flächenstücken bestehen, letztere dagegen aus einem Netz mehrfach zusammenhängender Regionen.

Halle a. S., Juni 1882.

Nachträglicher Zusatz. Nach Uebersendung der vorstehenden Abhandlung an die Redaction der Annalen der Physik fand ich in dem Maiheft der Zeitschrift der österr. Gesellschaft für Meteorologie. (17. p. 161—175) ein Referat von Hrn. Dr. A. Sprung über den zweiten Theil der unter dem Titel „Meteorological researches“ gesammelten Abhandlungen von W. Ferrel. Aus demselben ersehe ich, dass die von mir geäusserte Ansicht über Gebiete mit hohem Druck schon früher von Ferrel ausgesprochen worden ist. Wenn demnach meine Ansicht sich als nicht mehr neu herausstellt, so freue ich mich doch, zu sehen, dass dieselbe von einem hervorragenden Meteorologen getheilt wird.



# VIII. Ueber die Newton'schen Staubringe; von K. Exner.

Zweite Fortsetzung und Schluss.<sup>1)</sup>

Wenn die von der punktförmigen Spalte des Spectralapparates kommenden parallelen Strahlen, nachdem sie von einem ebenen Spiegel nahe normal reflectirt worden und zweimal, vor und nach der Reflexion, durch dieselbe ebene Bestäubungsfläche gegangen sind, sich in der Focalebene des Beobachtungsfernrohres vereinigen, so nimmt man in der Umgebung des Bildes der Lichtquelle ein System von Beugungsringen wahr, welches Hr. E. Lommel die Newton'schen Staubringe genannt hat. Selbstverständlich kommt bei diesem Versuche auch eine planparallele Glasplatte zur Verwendung, welche die Strahlen nach der Reflexion und doppelten Beugung seitlich in das Beobachtungsfernrohr reflectirt.

Ich gelangte zu einer Intensitätsgleichung für diese Classe von Beugungserscheinungen mit Hülfe zweier Principie, des Principis von Babinet und eines Principis, welches ich das Princip der Erhaltung der Intensität nennen werde.

## 1. Das Princip von Babinet.

Befindet sich zwischen Spaltfernrohr und Beobachtungsfernrohr in dem Bündel paralleler Strahlen ein lichtbeugendes Körperchen, so wird der den Querschnitt des Körperchens deckende Theil der ebenen Lichtwellenfläche unterdrückt. Sieht man hinsichtlich der Fortpflanzung des Lichtes jeden Punkt der Wellenfläche als ein Elementarstrahlencentrum an, so ist der Effect dieser Unterdrückung derselbe, als wenn sie nicht stattfinden, hingegen ein den Querschnitt des Körperchens deckender Theil einer Wellenfläche von entgegengesetzter Phase hinzutreten würde. Dies gilt von allen Theilchen, welche sich im Gange der Strahlen befinden, mögen sie in einer Ebene liegen oder nicht. In jedem Punkte der Focalebene des Beobachtungsfernrohres hat man sonach erstlich das Licht, welches sich ohne die beugenden Körperchen

1) K. Exner, Wied. Ann. 9. p. 239. 1880 u. 11. p. 218. 1880.

concentrischen Kreisen bestehen, so wäre es nicht schwer, mit Hülfe der angezogenen Potentialtheorie das Windsystem auf dem ganzen Gebiete zu berechnen. In diesem Fall, wo es sich um ein ringförmiges Gebiet mit absteigendem Luftstrom handelt, ist die Benutzung der Function  $f(r)$  auch mit negativem Vorzeichen von  $\mu$  zulässig und kann benutzt werden, an der Grenze der beiden ringförmigen Gebiete die Continuität der Bewegung herzustellen. Gibt es mehrere Depressionsgebiete mit aufsteigenden Luftströmen, etwa in  $A, B, C$  (Fig. 10), so ist jedes derselben zunächst von einer Zone reiner Horizontalbewegung umgeben, an welche sich dann weitere ringförmige Zonen absteigender Bewegung anschliessen. Ich habe in der Figur die Gebiete der aufsteigenden und absteigenden Ströme durch doppelte und einfache Schraffirung unterschieden. In der Gegend, wo die verschiedenen Ringsysteme der aufsteigenden Luftströme ineinander übergehen, wird ein Gebiet von höchstem Druck mit anticyclonaler Luftbewegung liegen, etwa innerhalb der Isobare  $MNP$ . Immerhin dürfte der charakteristische Unterschied der Gebiete mit aufsteigenden und absteigenden Luftströmen darin bestehen, dass erstere aus abgeschlossenen, einfach zusammenhängenden Flächenstücken bestehen, letztere dagegen aus einem Netz mehrfach zusammenhängender Regionen.

Halle a. S., Juni 1882.

Nachträglicher Zusatz. Nach Uebersendung der vorstehenden Abhandlung an die Redaction der Annalen der Physik fand ich in dem Maiheft der Zeitschrift der österr. Gesellschaft für Meteorologie. (17. p. 161—175) ein Referat von Hrn. Dr. A. Sprung über den zweiten Theil der unter dem Titel „Meteorological researches“ gesammelten Abhandlungen von W. Ferrel. Aus demselben ersehe ich, dass die von mir geäußerte Ansicht über Gebiete mit hohem Druck schon früher von Ferrel ausgesprochen worden ist. Wenn demnach meine Ansicht sich als nicht mehr neu herausstellt, so freue ich mich doch, zu sehen, dass dieselbe von einem hervorragenden Meteorologen getheilt wird.



# VIII. Ueber die Newton'schen Staubringe; von K. Exner.

Zweite Fortsetzung und Schluss.<sup>1)</sup>

Wenn die von der punktförmigen Spalte des Spectralapparates kommenden parallelen Strahlen, nachdem sie von einem ebenen Spiegel nahe normal reflectirt worden und zweimal, vor und nach der Reflexion, durch dieselbe ebene Bestäubungsfläche gegangen sind, sich in der Focalebene des Beobachtungsfernrohres vereinigen, so nimmt man in der Umgebung des Bildes der Lichtquelle ein System von Beugungsringen wahr, welches Hr. E. Lommel die Newton'schen Staubringe genannt hat. Selbstverständlich kommt bei diesem Versuche auch eine planparallele Glasplatte zur Verwendung, welche die Strahlen nach der Reflexion und doppelten Beugung seitlich in das Beobachtungsfernrohr reflectirt.

Ich gelangte zu einer Intensitätsgleichung für diese Classe von Beugungserscheinungen mit Hülfe zweier Principie, des Principis von Babinet und eines Principis, welches ich das Princip der Erhaltung der Intensität nennen werde.

## 1. Das Princip von Babinet.

Befindet sich zwischen Spaltfernrohr und Beobachtungsfernrohr in dem Bündel paralleler Strahlen ein lichtbeugendes Körperchen, so wird der den Querschnitt des Körperchens deckende Theil der ebenen Lichtwellenfläche unterdrückt. Sieht man hinsichtlich der Fortpflanzung des Lichtes jeden Punkt der Wellenfläche als ein Elementarstrahlencentrum an, so ist der Effect dieser Unterdrückung derselbe, als wenn sie nicht stattfinden, hingegen ein den Querschnitt des Körperchens deckender Theil einer Wellenfläche von entgegengesetzter Phase hinzutreten würde. Dies gilt von allen Theilchen, welche sich im Gange der Strahlen befinden, mögen sie in einer Ebene liegen oder nicht. In jedem Punkte der Focalebene des Beobachtungsfernrohres hat man sonach erstlich das Licht, welches sich ohne die beugenden Körperchen

1) K. Exner, Wied. Ann. 9. p. 239. 1880 u. 11. p. 218. 1880.



dahin fortpflanzen würde, sodann das Licht, welches die an Stelle der Körperchen gedachten Beugungsöffnungen dahin senden würden. Sind die Körperchen so zahlreich, dass man ausserhalb des Focus das Licht der ersten Art neben dem der zweiten Art vernachlässigen kann, so gelangt man zu dem Resultate: die durch die Körperchen hervorgebrachte Beugungserscheinung wird berechnet wie jene Beugungserscheinung, welche durch die gedachten, die Querschnitte der Körperchen deckenden Beugungsöffnungen hervorgebracht würde.

## 2. Das Princip der Erhaltung der Intensität.

Hat man  $n$  solche Beugungsöffnungen, so gehen in jeder Beugungsrichtung  $2n$  gebeugte Strahlenbündel, entsprechend dem zweimaligen Durchgange des Lichtes, durch jede der Oeffnungen. Setzt man die Strahlen jedes der Bündel zu einem resultirenden Strahle zusammen, so hat man  $2n$  Strahlen:  $s_1, s_1', s_2, s_2' \dots s_n, s_n'$ , sodass  $s_r, s_r'$  dem ersten und zweiten Durchgange des Lichtes durch die  $r$ . Oeffnung entsprechen. Setzt man ferner jedes solche Strahlenpaar abermals zu einem resultirenden Strahle  $S_r$  zusammen, so hat man noch in jeder Beugungsrichtung  $n$  Strahlen:  $S_1 \dots S_n$ . Ich habe nun an anderem Orte<sup>1)</sup> gezeigt: Das Resultat der gegenseitigen Interferenz der Strahlen  $S_1 \dots S_n$  in den verschiedenen Beugungsrichtungen ist eine nur bei Anwendung einer genau punktförmigen Lichtquelle wahrnehmbare, feine Granulation der erhellten Theile des Gesichtsfeldes, und die mittlere Intensität an jeder (gegen die Breite eines der eigentlichen Interferenzringe kleinen) Stelle des Phänomens ist genau dieselbe, als wenn die Strahlen  $S$  gegenseitig incohärent wären. Sieht man also von jener feinen Granulation ab, deren Vorhandensein den Beobachtern vor mir entgangen ist, so berechnet man die Intensität für jede Stelle des Beugungsbildes, indem man die Intensitäten summirt, welche die einzelnen an Stelle der Körperchen gedachten Oeffnungen für sich unter Mitwirkung des Spiegels hervorbringen würden.

1) K. Exner, Wied. Ann. 11. p. 218. 1880.

Ich bemerke, dass dieses Princip nur ein specieller Fall eines weit allgemeineren Principes auf dem Gebiete der Interferenz ist.

Von diesen beiden Principen ausgehend, gelangte ich zu der folgenden Intensitätsgleichung für die in Rede stehende Classe von Beugungserscheinungen:

$$J = \frac{2j}{\sin \psi} \int_{e_1}^{e_2} (1 + \cos 2es) f(e) de.$$

$J$  ist die Intensität an einer Stelle des Beugungsbildes,  
 $j$  die an der betrachteten Stelle von der Flächeneinheit der Bestäubung entsprechend einer nur einmaligen Beugung hervorgebrachte Intensität,

$e_1$  kleinster Abstand der Bestäubungsebene vom Spiegel,

$e_2$  grösster " " " " "

$$s = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \gamma - \cos \varphi),$$

$\gamma$  Winkel der directen Strahlen mit der Spiegelnormale,

$\varphi$  " " " " " " "

$e$  Abstand eines beliebigen Punktes der Bestäubung vom Spiegel,

$f(e)$  Länge einer zur Spiegelebene in der Entfernung  $e$  parallel laufenden Geraden auf der Bestäubungsebene.

Diese Formel ist vollständig numerisch berechenbar und gestattet eine mannigfaltige und exacte Prüfung durch das Experiment.

Auch Herr E. Lommel hat eine Theorie dieser Erscheinungen gegeben. Dieselbe beruht auf den beiden folgenden Principen:

1. Der beim Durchgange der Strahlen durch eine gleichmässige Bestäubung in irgend einer Richtung resultirende gebeugte Strahl hat die nämliche Phase, wie der durch den Mittelpunkt der Bestäubungsfläche gebeugte Elementarstrahl.

2. Die beiden durch die Bestäubungsebene vor und nach der Reflexion des directen Lichtes in irgend einer Richtung gebeugten resultirenden Strahlen besitzen im allgemeinen beträchtlich ungleiche Intensitäten.



Herr Lommel gelangt zu der folgenden Intensitätsgleichung:

$$J = \frac{1}{4} n^2 (N_1^2 + N_2^2 + 2 N_1 N_2 \cos 2es).$$

In derselben ist:

$J$  Intensität in irgend einem Punkte des Beugungsbildes,  
 $n$  Constante,

$N_1^2$  Intensität in dem betrachteten Punkte, entsprechend allein der Beugung vor der Reflexion,

$N_2^2$  dasselbe, entsprechend der Beugung nach der Reflexion.

Für  $N_1$  und  $N_2$  sind Ausdrücke aufgestellt, welche sich nicht berechnen lassen, und  $J$  bedeutet hier keineswegs, wie in der von mir aufgestellten Gleichung, eine mittlere Intensität; das Vorhandensein der Granulation blieb Hrn. Lommel unbekannt.

Ich habe an einem andern Orte<sup>1)</sup> die beiden Principe des Herrn Lommel und seine Theorie widerlegt. Wenn ich auf den Gegenstand noch einmal zurückkomme, so geschieht dies aus folgendem Grunde:

Die beiden Intensitätsgleichungen, zu welchen Herr Lommel und ich gelangten, sind völlig voneinander verschieden; die Beugungsfiguren, welche sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen aus meiner Gleichung ergeben, und jene, welche Herr Lommel aus der seinigen gefolgert hat, stimmen auch nicht angenähert miteinander überein. Gleichwohl haben sowohl Herr Lommel als ich selbst eine genaue Uebereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bei Anstellung derselben entscheidenden Versuche constatirt. Es ist nun nicht möglich, dass dasselbe Experiment gleichzeitig zwei verschiedene Theorien bestätige, welche ganz verschiedene und genau messbare Erscheinungen verlangen. Da bislang weder Hr. Lommel noch ich selbst numerische Resultate der angestellten Messungen veröffentlicht haben, bin ich auf jene Experimente zurückgekommen und will nun die Unrichtigkeit der Behauptung des Hrn. Lommel, dass die Messungen seine Theorie bestätigen, durch Zahlenangaben darlegen.

1) K. Exner, Wied. Ann. 9. p. 239. 1880. 11. p. 218. 1880.



Unter den von Hrn. Lommel und mir angestellten Versuchen findet sich einer, welcher durch besondere Einfachheit ausgezeichnet ist und als Grundversuch gelten kann.

Man bringe die Bestäubungsebene in eine gegen den Spiegel schiefe Lage und bewirke in irgend einer Weise, z. B. durch einen Schirm mit Oeffnungen, dass nur zwei gleich grosse Stellen  $A_1, A_2$  der Bestäubung wirksam bleiben, und seien  $e_1, e_2$  die (mittleren) Entfernungen dieser beiden wirksamen Stellen vom Spiegel. Man bewirke ferner durch bewegliche Schirme, dass auch diese wirksamen Stellen nach Bedürfniss einzeln oder gleichzeitig unwirksam gemacht werden können. Die dem Spiegel nähere Oeffnung  $A_1$  allein bringt ein System von verhältnissmässig breiten Beugungsringen hervor, die entferntere Oeffnung  $A_2$  allein ein System verhältnissmässig schmaler Ringe. Es entsteht nun die Frage: Was ist der Effect, wenn die beiden Oeffnungen  $A_1$  und  $A_2$  gleichzeitig wirken? Nach Hrn. Lommel's Theorie entsteht ein Ringsystem, wie es eine wirksame Stelle  $A_3$  hervorbringen würde, deren Entfernung vom Spiegel  $e_3 = \frac{1}{2}(e_1 + e_2)$  wäre; nach meiner Theorie hingegen findet einfache Superposition der den Oeffnungen  $A_1$  und  $A_2$  entsprechenden Ringsysteme statt. Diese beiden theoretischen Resultate sind durchaus verschieden. Gleichwohl hat Hr. Lommel behauptet, dass das Resultat dieses Versuches mit seinem oben angegebenen theoretischen Resultate im vollen Einklange stehe.

Mögen Zahlen diese Behauptung widerlegen.

Eine Oeffnung  $A_2$  gab ein Ringsystem, dessen vier erste helle Ringe gemessen wurden. Es ergaben sich die Radien:

$$r_2 = 24', r_4 = 34', r_6 = 42', r_8 = 48'.$$

Eine Oeffnung  $A_1$  gab ein Ringsystem, dessen zwei erste helle Ringe gemessen wurden:

$$r_2 = 34', r_4 = 48'.$$

Man sieht, die Lage der wirksamen Stellen  $A_1$  und  $A_2$  war so gewählt, dass der erste helle Ring der Oeffnung  $A_1$  auf den zweiten, und der zweite helle Ring der Oeffnung  $A_1$  auf den vierten hellen Ring der Oeffnung  $A_2$  fielen.

Eine Oeffnung  $A_3$  würde Ringe gegeben haben, deren Radien sich nach der Formel berechnen lassen:

$$x^2 = \frac{2r^2 r'^2}{r^2 + r'^2},$$

$r$  Radius des  $n$ . hellen Ringes der Oeffnung  $A_1$

$r'$  " " " " " " " "  $A_2$

$x$  " " " " " " " "  $A_3$

Man erhält so für die vier ersten hellen Ringe einer Oeffnung  $A_3$ :

$$r_2 = 28' \quad r_4 = 39' \quad r_6 = 48' \quad r_8 = 55'.$$

Andererseits gibt eine Uebereinanderlagerung der beiden Ringsysteme  $A_1$  und  $A_2$ :

$$r_2 = 24' \quad r_4 = 34' \quad r_6 = 42' \quad r_8 = 48'.$$

Nach meiner Theorie fällt also der vierte helle Ring dorthin, wo nach Hrn. Lommel's Theorie der dritte helle Ring. Ueberdies muss nach meiner Theorie der zweite und vierte helle Ring entsprechend der Uebereinanderlagerung zweier heller Ringe mit gesteigerter Helligkeit erscheinen, nach Hrn. Lommel's Theorie nicht.

Die Messung ergab nun:

Ringe, hervorgebracht durch das Zusammenwirken zweier wirksamer Stellen der schief stehenden Bestäubungsebene.

Helle Ringe	Radien der Ringe in Minuten		
	Nach Lommel's Theorie	Gemessen	Nach Exner's Theorie
1.	28	24	24
2.	39	34 { Gest. Hell.	34 { Gest. Hell.
3.	48	42	42
4.	55	48 { Gest. Hell.	48 { Gest. Hell.

Man sieht, wenn der numerische Unterschied in diesem Falle, wo Congruenzen von Ringen vorkommen, auch nicht gross ist, so ist er doch genau durch Messung nachweisbar; andererseits wirkt dieser Versuch überzeugend durch die Thatsache der gesteigerten Helligkeit der Ringe von gerader Ordnungszahl, durch welche die Erscheinung ein ungemein



eigenthümliches Ansehen gewinnt, von welchem Hrn. Lommel's Theorie keine Rechenschaft gibt.

Bei einem zweiten Versuche gab eine Oeffnung  $A_1$  ein Ringsystem, dessen erster heller Ring gemessen wurde:

$$r_2 = 78'.$$

Eine Oeffnung  $A_2$  gab:

$$r_2 = 32' \quad r_4 = 45' \quad r_6 = 55' \quad r_8 = 63' \quad r_{10} = 71' \quad r_{12} = 77'.$$

Eine Oeffnung  $A_3$ , welche in der Mitte zwischen den Oeffnungen  $A_1$  und  $A_2$  angebracht war, gab:

$$r_2 = 42' \quad r_4 = 60' \quad r_6 = 73' \quad r_8 = 82' \quad r_{10} = 91' \quad r_{12} = 99' \quad r_{14} = 106'.$$

Von diesen letzteren Ringen wurden nur die vier ersten gemessen und die drei übrigen nach den bekannten Gesetzen dieser Ringe berechnet.

Das Zusammenwirken der beiden Oeffnungen  $A_1$  und  $A_2$  ergab:

$$r_2 = 32' \quad r_4 = 44' \quad r_6 = 55' \quad r_8 = 64' \quad r_{10} = 71' \quad r_{12} = 77' \quad r_{14} = 78'.$$

Die Incidenz war nahe normal, das Licht nahe homogen.

Demnach ergibt sich das folgende Resultat:

Ringe, hervorgebracht durch das Zusammenwirken zweier wirksamen Stellen der schief stehenden Bestäubungsebene.

Helle Ringe	Radien der Ringe in Minuten		
	Nach Lommel's Theorie	Gemessen	Nach Exner's Theorie
1.	42	32	32
2.	60	44	45
3.	73	55	55
4.	82	64	63
5.	91	71	71
6.	99	77	77
7.	106	78	78

Man sieht, die behauptete Uebereinstimmung der Radien der Ringe mit der Theorie des Hrn. Lommel trifft nicht zu; wo Hrn. Lommel's Theorie den dritten oder vierten Ring verlangt, liegt in Wirklichkeit schon der siebente Ring.

Ich füge den folgenden ergänzenden Versuch bei:

Die directen Strahlen gingen durch zwei ebene Bestäubungsflächen, welche vor dem Spiegel und mit diesem parallel in verschiedenen Entfernungen angebracht waren. Es zeigte



sich ein Ringsystem, welches der Uebereinanderlagerung jener zwei Ringsysteme entsprach, welche die beiden Bestäubungen für sich gegeben haben würden.

Ich komme nun zu dem Versuche mit der schief gestellten Bestäubungsebene:

Hr. Lommel<sup>1)</sup> sagt: „Stellt man nämlich vor einen kleinen Silberspiegel mit nach vorn gekehrter Metallfläche eine planparallele Glasplatte, deren dem Spiegel zugewendete Seite mit einem feinen Staube bedeckt ist, und steht anfänglich die bestäubte Fläche derjenigen des Spiegels parallel, so wird man ein System von Ringen sehen. Dreht man jetzt die Platte um eine verticale, durch die Mitte des beleuchteten Theiles der bestäubten Fläche gehende Axe, so bleibt das Ringsystem fortwährend sichtbar, und zwar anfangs ohne merkliche Veränderung; erst wenn der Winkel zwischen der bestäubten Platte und dem Spiegel beträchtlich geworden ist, bemerkt man eine Abnahme der Lichtstärke und ein Undeutlichwerden der Ringe höherer Ordnung. Wie gross aber auch dieser Winkel werden mag, so behalten die Ringe die nämlichen Durchmesser, welche sie bei der parallelen Anfangsstellung besaßen“.

Auf diesen Versuch ist Hr. Lommel wiederholt als auf ein experimentum crucis zwischen seiner und der Diffusionstheorie zurückgekommen. Ich citire nur die folgenden Stellen:

„Wurde<sup>2)</sup> nun die Platte um ihre verticale Mittellinie... so weit gedreht, dass ihre verticale Kante den Spiegel berührte, so waren... die vier ersten Ringe... noch... sichtbar. Diese Ringe hatten die nämlichen Durchmesser, welche bei paralleler Stellung sich zeigten“.

„Die Erscheinung<sup>3)</sup>, welche sich (nach der Diffusionstheorie) darbieten würde, liesse sich am besten etwa in folgender Weise beschreiben. Wenn man die Staubplatte von der Parallelstellung aus dreht, bis sie mit ihrer einen Kante den Spiegel berührt, müssten die Ringe... enger werden, und zwischen je zwei Ringen müsste sich ein neuer

1) Lommel, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 236. 1878.

2) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 197. 1879.

3) Lommel, *ibid.* p. 202.

Ring einschieben... sodass innerhalb des Bezirkes, welcher von dem 4. dunklen Ringe eingeschlossen wird, bei schiefer Stellung nicht weniger als sieben dunkle Ringe sich zeigen müssten... Die Beobachtung dagegen zeigt, dass bei dieser Drehung die Ringe... die Dimensionen, welche sie bei der Parallelstellung hatten, behalten, und dass ihre Anzahl sich nicht vermehrt“ u. s. w.

Das experimentelle Resultat ist somit zwar ohne Zahlenangaben aber doch in bestimmter Weise mitgetheilt. Gleichwohl ergibt sich aus der nächsten Zahlenzusammenstellung, dass gerade im Gegentheil die Ringdurchmesser nicht, wie es Hrn. Lommel's Theorie verlangt, ungeändert bleiben, dass sie sich vielmehr genau in der Weise verändern, wie sie es nach Hrn. Lommel's eigener Beschreibung nach der Diffusionstheorie thun müssten, dass sie nämlich „enger werden, und zwischen je zwei Ringe sich ein neuer Ring einschiebt“. Wäre dieses Experiment wirklich, wie Hr. Lommel mit Unrecht glaubt, ein experimentum crucis zwischen der Beugungstheorie und der Diffusionstheorie, so wäre der Sieg bei der Diffusionstheorie. Allein, wie ich an anderem Orte gezeigt habe, führt die richtige Beugungstheorie in diesem Falle genau zu demselben Resultate wie die Diffusionstheorie.

Bei Anstellung des Versuches wurde zunächst bei der schiefsten Lage des Bestäubungsblättchens gemessen. Es ergab sich für die vier ersten äusseren hellen Ringe:

$$r_2' = 46' \quad r_4' = 60' \quad r_6' = 71' \quad r_8' = 81'.$$

Es wurde hierauf das Blättchen in die Parallellage gebracht. Es ergab sich für die vier ersten äusseren hellen Ringe:

$$r_2 = 56' \quad r_4 = 79' \quad r_6 = 94' \quad r_8 = 108'.$$

Ist  $e$  die Entfernung des Blättchens vom Spiegel in der Parallelstellung und zugleich die Entfernung des Mittelpunktes des Blättchens vom Spiegel bei der schiefsten Stellung des Blättchens,  $\varrho$  der Radius des 0. Ringes, für welchen die Wegdifferenz Null ist, so ist für die Parallelstellung der Radius des  $n$ . hellen oder dunklen Ringes sowohl nach Hrn. Lommel's als nach meiner Theorie gegeben durch:

$$r_n^2 = \varrho^2 + n \cdot \frac{\lambda}{2e},$$



und für die schiefe Stellung nach Hrn. Lommel's Theorie durch dieselbe Formel, hingegen nach meiner Theorie durch:

$$r_n'^2 = \varrho^2 + \frac{a_n}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{2e},$$

wo:  $a_2 = 3,8627$     $a_4 = 7,0331$     $a_6 = 10,1856$     $a_8 = 13,3330$ .

Nach Hrn. Lommel's Theorie hat man also, wenn  $r_n$  der Radius des  $n$ . hellen oder dunklen Ringes bei der Parallelstellung ist, für den Radius  $r_n'$  des  $n$ . hellen oder dunklen Ringes bei der schiefen Lage des Blättchens:

$$r_n' = r_n,$$

hingegen nach meiner Theorie:

$$r_n'^2 = \varrho^2 + \frac{a_n r_n^2 - \varrho^2}{\pi n}.$$

Aus dieser letzten Formel berechnen sich die folgenden Radien der hellen Ringe bei der schiefen Lage des Blättchens aus den gemessenen, der Parallelstellung entsprechenden Radien:

$$r_2' = 44' \quad r_4' = 59' \quad r_6' = 70' \quad r_8' = 80'.$$

Wir haben also schliesslich:

Aeussere helle Ringe	Radien der Ringe bei der schiefen Stellung des Blättchens in Minuten		
	Nach Lommel's Theorie	Gemessen	Nach Exner's Theorie
1.	56	46	44
2.	79	60	59
3.	94	71	70
4.	108	81	80

Man sieht, wo Hrn. Lommel's Theorie den zweiten Ring verlangt, findet sich in Wirklichkeit ungefähr der vierte Ring.

Die Abweichung von 2' des gemessenen ersten Ringes vom theoretischen Werthe erklärt sich hinreichend aus dem Umstand, dass, wegen der geringen Lichtstärke der Ringe bei der schiefen Lage des Blättchens, weisses Licht verwendet werden musste.

Bei diesem Versuche ist grosse Sorgfalt auf die Gleichmässigkeit der Bestäubung zu verwenden. Ich erreiche eine solche dadurch, dass ich das Bestäubungsblättchen einige hundertmal durch leichte Reismehlwölkchen führe.



Im X. Abschnitte der citirten Abhandlung berechnet Hr. Lommel die Lage der Ringe für den Fall, dass eine der beiden Flächen eines Glasprismas als Bestäubungsfläche, die andere als Spiegel dient.

Wären die erhaltenen Resultate richtig, so müssten sie auch dann richtig bleiben, wenn der Brechungsindex des Prismas der Einheit gleich wird. Für diesen Fall aber ist die experimentelle Prüfung soeben durchgeführt worden und hat keine Uebereinstimmung ergeben.

Hr. Lommel hat das Verschwinden der Ringe höherer Ordnungszahl bei Drehung des Blättchens aus der Parallel-lage heraus durch die Annahme zu erklären versucht, dass die einer bestimmten Beugungsrichtung entsprechenden beim ersten und zweiten Durchgange des Lichtes durch das Bestäubungsblättchen hervorgebrachten resultirenden gebeugten Strahlen für diese Ringe eine beträchtlich ungleiche Intensität haben.

Um die Richtigkeit dieser Erklärung darzuthun, musste Hr. Lommel sich die beiden folgenden Fragen stellen:

1. Wie gross muss die Ungleichheit der Intensitäten sein, damit die Ringe verschwinden?
2. Wie gross ist diese Ungleichheit wirklich?

Die erste dieser beiden Fragen hat Hr. Lommel nicht gestellt. Die zweite liess eine doppelte Beantwortung zu: durch das Experiment und durch die Rechnung. Obgleich der erstere Weg eben so einfach als sicher gewesen wäre, ging Hr. Lommel, ohne Erfolg, lediglich den Weg der Rechnung. Er erhielt für die beiden Intensitäten algebraische Ausdrücke, welche sich nicht berechnen lassen. Nichtsdestoweniger hat Hr. Lommel aus der Verschiedenheit der Form der beiden Ausdrücke (mit Unrecht) auf ihre numerische Verschiedenheit geschlossen und stillschweigend angenommen, dass diese Verschiedenheit quantitativ hinreiche, um das Verschwinden der Ringe zu erklären. Indess sind seine Schlüsse nicht zutreffend.

Seien  $v_1$  und  $v_2$  die den beiden interferirenden Strahlen zukommenden Vibrationsgeschwindigkeiten. Einem hellen Ringe entspricht dann die Vibrationsgeschwindigkeit  $v_1 + v_2$

und einem benachbarten dunklen Ringe eine solche gleich  $v_1 - v_2$ . Demnach sind die Intensitäten dieser beiden Ringe  $(v_1 + v_2)^2$  und  $(v_1 - v_2)^2$ .

Nach Hrn. Lommel's Annahme werden die Ringe nicht mehr unterschieden, wenn der Unterschied der Intensitäten eines hellen und darauf folgenden dunklen Ringes auf  $\frac{1}{100}$  der Intensität eines der beiden Ringe herabsinkt. Für diesen Fall ergibt sich:

$$(v_1 + v_2)^2 - (v_1 - v_2)^2 = \frac{1}{100} (v_1 \pm v_2)^2 \quad \text{und:} \\ 400 v_1 v_2 = v_1^2,$$

da  $v_2$  gegen  $v_1$  sehr klein ist.

Man erhält also:

$$v_1^2 : v_2^2 = 160\,000 : 1.$$

Um also das Verschwinden der Ringe aus der Intensitätsungleichheit der interferirenden Strahlen erklären zu können, musste Hr. Lommel nachweisen, dass die Intensität des einen der beiden interferirenden Strahles wenigstens 160 000 mal grösser sei, als die des anderen. Eine so grosse Intensitätsungleichheit könnte aber selbst der oberflächlichsten Beobachtung nicht entgehen: eine Drehung um einige Grade eines zwischen Spaltfernrohr und Beobachtungsfernrohr befindlichen Bestäubungsblättchens (ohne Spiegel) müsste eine Steigerung der Intensität eines Theiles der Aureole gebeugten Lichtes auf mehr als das 160 000fache zur Folge haben. Nichts dergleichen ist je beobachtet worden. Hingegen habe ich an anderem Orte gezeigt:

Die beiden Intensitäten sind für jeden Drehungswinkel gleich gross.

Ich schliesse hier meine Auseinandersetzungen gegen die Theorie des Hrn. Lommel, welche unrichtig ist, soweit sie von der von mir gegebenen Theorie abweicht.

Ich habe aufs eingehendste die Fehler in Hrn. Lommel's Rechnungen, sowie die Unrichtigkeit seiner schliesslichen Formeln dargelegt und durch Messungen bewiesen, dass die behauptete Uebereinstimmung der Erscheinungen mit der Theorie des Hrn. Lommel nicht besteht. Obgleich dies



im wesentlichen schon vor zwei Jahren<sup>1)</sup> geschehen ist, hat Hr. Lommel bis nun nur wenige Zeilen erwidert.

In seinem Aufsätze „Ueber einige einfache Interferenzversuche“<sup>2)</sup> berichtet Hr. Lommel, dass er den Young'schen Zweispaltenversuch in der folgenden Weise angestellt habe. Die eine Spalte war ersetzt durch einen streifend reflectirenden Glasstreifen, die andere durch ein Spiegelbild des letzteren. Es entstanden selbstverständlich Interferenzstreifen. Der Beschreibung dieses Versuches hat Hr. Lommel folgende Anmerkung beigelegt:

„Im Vorbeigehen sei bemerkt, dass dieser Versuch entschieden zu Gunsten der von mir vertretenen Anschauung über die Entstehung der Newton'schen Staubringe spricht, welche von Hrn. Exner in einem vor kurzem erschienenen Aufsätze mit Unrecht bestritten wird.“

Es steht aber obiges Experiment mit keiner der Streitfragen in irgend einem Zusammenhang.

Zum Schlusse mögen noch ein paar Versuche beschrieben und eine Erweiterung der Theorie gegeben werden.

Ersetzt man die Bestäubungsfläche durch ein mit dem Spiegel paralleles Stanniolblatt, in welchem sich zwei gleiche kreisrunde Oeffnungen befinden, so gewahrt man drei Interferenzsysteme, Ringe concentrisch mit dem Bilde der Lichtquelle, Ringe concentrisch mit der Spiegelnormale und Streifen senkrecht zur Verbindungslinie der Oeffnungen. Man hat in jeder Beugungsrichtung vier gebeugte Strahlenbündel  $A_1$   $A_2$   $B_1$   $B_2$  entsprechend der zweimaligen Beugung an jeder der Oeffnungen  $A$  und  $B$ . Die Strahlen des Bündels  $A_1$  bringen durch gegenseitige Interferenz die mit der Lichtquelle concentrischen Ringe hervor, ebenso die Strahlen der Bündel  $A_2$   $B_1$   $B_2$ , sodass diese Ringe vierfach erzeugt werden. Durch die gegenseitige Interferenz der resultirenden Strahlen  $A_1$  und  $A_2$  entstehen die mit der Spiegelnormale concentrischen Ringe, ebenso durch die Interferenz der Strahlen  $B_1$  und  $B_2$ , sodass diese Ringe zweifach erzeugt werden. Heisst der aus  $A_1$  und  $A_2$  in irgend einer Beugungsrichtung resul-

1) Exner, Wied. Ann. 9. p. 240. 1880.

2) Lommel, Carl's Rep. 16. p. 455. 1880.



tirende Strahl  $A_3$  und ebenso der aus  $B_1$  und  $B_2$  resultierende  $B_3$ , so entstehen schliesslich die geradlinigen Streifen durch die gegenseitige Interferenz der Strahlen  $A_3$  und  $B_3$ .

Ver mehrt man bei dem eben beschriebenen Versuche die Zahl der Oeffnungen und gibt denselben unregelmässig verschiedene Gestalt, so wird das mit der Lichtquelle concentrische Ringsystem immer undeutlicher, um zuletzt zu verschwinden, das mit der Spiegelnormale concentrische Ringsystem immer deutlicher (Staubringe), und die geradlinigen Streifensysteme gehen zuletzt in die Granulation über.

Man erhält dieselben Erscheinungen im durchgelassenen Lichte, wenn man an Stelle der Combination eines Stanniolblattes mit einem Spiegel zwei identische Stanniolblätter verwendet.

Bedeckt man die Oberfläche eines Spiegelglases mit zahlreichen Tüpfchen schwarzer Oelfarbe und legt ein zweites Spiegelglas auf die bemalte Oberfläche des ersten, sodass ein Abdruck entsteht, so kann man aus den beiden Glasplatten eine Doppelplatte bilden, welche die Staubringe im durchgelassenen Lichte zeigt.

Die allgemeinste bisher aufgestellte Intensitätsgleichung bezieht sich auf den Fall einer ebenen, beliebig begrenzten, mit unregelmässig gestalteten oder kugelförmigen Körperchen gleichmässig bestäubten Fläche. Es ist jedoch nicht schwierig, die Intensitätsgleichung auch für den allgemeineren Fall einer räumlich ausgedehnten aus unregelmässig gestalteten oder kugelförmigen Körperchen bestehenden gleichmässigen Bestäubung aufzustellen. Man erhält durch eine Rechnung, welche der für den specielleren Fall durchgeführten ganz analog ist:

$$J = kw \iiint \left( 1 + \cos \frac{4\pi x (\cos \gamma - \cos \varphi)}{\lambda} \right) \partial x \partial y \partial z.$$

$k$  bedeutet eine Constante,  $w$  die Intensität in der betrachteten Beugungsrichtung entsprechend einer nur einmaligen Beugung. Bei unregelmässig gestalteten Körperchen nimmt  $w$  mit wachsendem Beugungswinkel verhältnissmässig langsam ab, ohne Maxima und Minima zu zeigen.  $x, y, z$  sind bezogen auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem, dessen

$yz$ -Ebene auf den Spiegel fällt. Die Integration erstreckt sich über den Bestäubungsraum.

Auch diese auf eine räumliche Bestäubung anwendbare Formel liesse sich leicht experimentell prüfen mittelst in Flüssigkeiten suspendirter lichtbeugender Körperchen.

Wien, 5. Juni 1882.

**IX. Ueber die actino- und piezoelectrischen Eigenschaften des Bergkrystalles und ihre Beziehung zu den thermoelectrischen;  
von W. G. Hankel.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den d. K. Sächs. Ges. d. Wissenschaften vom 23. April 1881).

In der Sitzung am 23. April des vorigen Jahres habe ich einen allgemeinen Bericht<sup>1)</sup> gegeben über Vorgänge an Bergkrystallen, bei welchen eine directe Umwandlung der Schwingungen der strahlenden Wärme in Electricität stattfindet, und ich lege heute der Gesellschaft die Abhandlung<sup>2)</sup> vor, welche die ausführliche Untersuchung darüber enthält. Wie ich schon in jenem Bericht gezeigt, ist diese durch Wärmestrahlung auf den prismatischen Seitenkanten des Bergkrystalles entstehende Erregung von der von mir bereits im Jahre 1866 festgestellten thermoelectrischen wesentlich verschieden. Ich habe daher die durch Strahlung erzeugte Electricität mit dem Namen der Actinoelectricität bezeichnet.

Im Jahre 1880 hatten die Herren J. und P. Curie gefunden, dass bei hemimorphen Krystallen durch Druck in der Richtung der hemimorphen Axe und Nachlassen desselben electriche Spannungen erzeugt werden, und sie glaubten, dass dieser Vorgang mit der Thermoelectricität derge-

1) Hankel, Ber. d. math.-phys. Cl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. für 1880 p. 60.

2) Seitdem erschienen im 20. Bd. der Abb. der K. Sächs. Ges. d. Wiss. p. 459 - 547.



stalt zusammenhinge, dass Druck und Erkaltung, weil bei beiden Vorgängen die Molecüle einander genähert werden, und ebenso andererseits Erwärmung und Nachlassen des Druckes (Entfernen der Molecüle) dieselbe Modification der Electricität hervorbrächten. In einer kurzen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass dieser Regel keine allgemeine Gültigkeit zukommt. Es beruht also auch die durch Druckänderung erzeugte Electricität auf einem besonderen Vorgange, und ich habe sie deshalb als Piëzoelectricität unterschieden.

Die drei beim Bergkrystalle möglichen Erregungsweisen polarer Electricität, durch Aenderungen in der Temperatur, in der Wärmestrahlung und in dem Drucke, stehen in enger Beziehung zueinander und hängen von der eigenthümlichen Bildung des Bergkrystalles ab. In dem ersten Abschnitte meiner Abhandlung gebe ich daher eine genauere Darstellung der krystallographischen Verhältnisse dieses Minerals, während der zweite die thermoelectrischen, der dritte die actinoelectrischen und der vierte die piëzoelectrischen Vorgänge behandelt.

#### I. Krystallographische Verhältnisse des Bergkrystalles.

Bereits in meiner früheren Abhandlung über die thermoelectrischen Eigenschaften des Bergkrystalles<sup>2)</sup> habe ich den Nachweis geführt, dass wir die Krystalle desselben als nach den Nebenaxen hemimorph gebildet anzunehmen haben; damit stimmt auch das thermoelectrische Verhalten überein, indem bei Temperaturänderungen an den beiden Enden einer jeden Nebenaxe entgegengesetzt electriche Pole auftreten. Wir können die Enden derselben als beim Erkalten positive oder negative unterscheiden.

Aus der dihexagonalen Pyramide  $mPn$  lassen sich durch Wachsen und Verschwinden der abwechselnden Flächen zwei hemiëdrische Gestalten, nämlich zwei hexagonale Trapezoëder herleiten, welche sich durch die Richtung der in ihnen ausgesprochenen Drehung unterscheiden. Betrachten wir die an

1) l. c. p. 144.

2) Hankel, *Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss.* **13**, p. 319, 1866.



jedem Ende der Nebenaxen liegenden vier Flächen als ein zusammengehöriges System, so entsteht das eine hexagonale Trapezoëder, wenn wir die Fläche oben links und unten rechts, und das andere, wenn wir die Fläche oben rechts und unten links bis zum gegenseitigen Durchschnitte wachsen lassen. Um den Sinn der Drehung festzustellen, denken wir uns in die Hauptaxe gestellt und bezeichnen die Drehung, welche eine durch die Hauptaxe und den Schwerpunkt der oberen Fläche gelegte Ebene um die Hauptaxe ausführen muss, um den Schwerpunkt der unteren Fläche zu erreichen, durch die Buchstaben  $l$  (links) und  $r$  (rechts). Die dihexagonale Pyramide zerfällt dann in die beiden hexagonalen Trapezoëder  $l \frac{mP_n}{2}$  und  $r \frac{mP_n}{2}$ . Tritt nun an diesen Gestalten in der Richtung der Nebenaxen eine hemimorphe Bildung ein, indem die zu jedem Eckpunkte einer solchen gehörigen Flächen nur an dem zuvor als positiv, oder an dem als negativ bezeichneten Ende erhalten bleiben, so entstehen vier trigonale Trapezoëder, welche sich durch die Symbole:

$$+ r \frac{mP_n}{2}, \quad - r \frac{mP_n}{2}, \quad + l \frac{mP_n}{2} \text{ und } - l \frac{mP_n}{2}$$

völlig bestimmt bezeichnen lassen, wobei das Vorzeichen dasjenige Ende der Nebenaxen angibt, an welchem die Flächen vorhanden sind.

Wird für die beiden hemiëdrischen Gestalten  $r \frac{mP_n}{2}$  und  $l \frac{mP_n}{2}$  der Ableitungscoëfficient  $n=1$ , so gehen die beiden hexagonalen Trapezoëder in eine der gewöhnlichen hexagonalen Pyramide  $mP$  an Gestalt gleiche sechsseitige Pyramide über, die sich aber dadurch von der gewöhnlichen hexagonalen unterscheidet, dass bei ihr nur die an jedem Eckpunkte der Nebenaxen oben links und unten rechts, oder oben rechts und unten links gelegenen Flächen zusammen gehören. Die Symbole für diese beiden scheinbaren hexagonalen Pyramiden würden also sein:

$$\left( r \frac{mP_n}{2} \right)_{n=1} \text{ und } \left( l \frac{mP_n}{2} \right)_{n=1};$$

und wenn  $m=1$  ist:

$$\left( r \frac{P_n}{2} \right)_{n=1} \text{ und } \left( l \frac{P_n}{2} \right)_{n=1}.$$

Tritt nun an diesen Gestalten eine nach den Nebenaxen hemimorphe Bildung ein, so entstehen vier scheinbare Rhomboëder:

$$+ \left( r \frac{m P_n}{2} \right)_{n=1}, \quad - \left( r \frac{m P_n}{2} \right)_{n=1}, \quad + \left( l \frac{m P_n}{2} \right)_{n=1}$$

und: 
$$- \left( l \frac{m P_n}{2} \right)_{n=1},$$

wo wieder das Vorzeichen diejenigen Axenenden bezeichnet, an welchen die Flächen erhalten bleiben.

Wird  $n = 2$ , so entsteht die Pyramide  $m P_2$ , in welcher keine Drehung ausgesprochen ist. Durch hemimorphe Bildung entstehen die beiden trigonalen Pyramiden  $+ m P_2$  und  $- m P_2$  (die sogenannten Rhombenflächen beim Bergkrystalle, wenn  $m = 2$ ).

An den Bergkrystallen zeigt sich nun die hemimorphe Bildung dadurch, dass an den negativen Enden der Nebenaxen grosse Flächen  $- \left( r \frac{P_n}{2} \right)_{n=1}$  bei sogenannten rechten, und  $- \left( l \frac{P_n}{2} \right)_{n=1}$  bei linken Krystallen auftreten, dass dagegen an den positiven Enden der Nebenaxen kleine Flächen  $+ \left( r \frac{P_n}{2} \right)_{n=1}$  bei rechten, und  $+ \left( l \frac{P_n}{2} \right)_{n=1}$  bei linken, sowie die Flächen  $+ 2 P_2$  und die Flächen trigonaler Trapezoëder, sowohl rechter als linker  $+ \left( r \frac{m P_n}{2} \right)$  und  $+ \left( l \frac{m P_n}{2} \right)$  erscheinen.

## II. Thermoelectricität.

Im zweiten Abschnitte habe ich zunächst die specielle Untersuchung der thermoelectrischen Vorgänge auf sowohl an beiden Enden der Hauptaxe ausgebildeten, als auch an dem einen Ende verbrochenen einfachen Bergkrystallen mitgetheilt.

Die Beobachtungen der electricen Spannungen sind nach dem in meinen früheren Abhandlungen beschriebenen Verfahren ausgeführt; die Krystalle wurden bis auf die zu prüfende Fläche oder Kante in Kupferfeilicht eingesetzt, in einem kleinen Ofen bis  $120^\circ$  erhitzt und dann während des Erkaltes den verschiedenen Punkten der freien Oberfläche das abgerundete Ende eines mit dem Goldblättchen des von

mir construirten Electrometers in leitender Verbindung stehenden Platindrahtes mittelst einer Hebelvorrichtung genähert.

Bei vollkommen normal gebildeten Bergkrystallen, wo jedes Ende der Hauptaxe drei grosse Pyramidenflächen abwechselnd mit drei kleinen trägt, wächst auf den oberen grossen Flächen  $-\left(l\frac{P_n}{2}\right)_{n=1}$  bei linken Krystallen die negative Spannung von links nach rechts und zieht sich über die rechts anliegende Seitenkante des Prismas<sup>1)</sup> und ihre Umgebung in der Richtung von links nach rechts hinab, bis zu der entsprechenden grossen Fläche  $-\left(l\frac{P_n}{2}\right)_{n=1}$  des unteren Endes, auf welcher dann die negative Spannung nach rechts hin abnimmt. Auf den oberen kleinen Flächen  $+\left(l\frac{P_n}{2}\right)_{n=1}$  wachsen die electrischen Spannungen in der Richtung von links nach rechts in positivem Sinne und ziehen sich über die rechts anliegenden, Rhomben- oder Trapezoëderflächen tragenden Seitenkanten von links nach rechts bis zu der entsprechenden kleinen Fläche  $+\left(l\frac{P_n}{2}\right)_{n=1}$  am unteren Ende.<sup>2)</sup>

In gerade entgegengesetzter Richtung ändern sich die electrischen Spannungen bei den rechten Krystallen; es wachsen also auf den oberen grossen Flächen  $-\left(r\frac{P_n}{2}\right)_{n=1}$  die negativen, und auf den kleinen Flächen  $+\left(r\frac{P_n}{2}\right)_{n=1}$  die positiven Spannungen von rechts nach links, und die electrischen Zonen ziehen sich über die links anliegenden Kanten des Prismas nach den entsprechenden Flächen am unteren Ende; dabei gehen die positiven Zonen, ebenso wie bei den linken Krystallen, über diejenigen Kanten hinweg, welche Rhomben- und Trapezoëderflächen tragen.

Wenn ein einfacher Bergkrystall keine Rhomben- und Trapezoëderflächen besitzt, also kein äusseres Anzeichen trägt,

1) Dieselbe trägt keine Rhomben- oder Trapezoëderflächen.

2) Eine Umkehrung des Krystalles, bei welcher das untere Ende zum oberen gemacht wird, lässt selbstverständlich die beschriebene Vertheilung unverändert.



welches erkennen lässt, ob er ein linker oder ein rechter ist, so genügt, wie aus dem Vorstehenden erhellt, die thermoelectrische Prüfung einer einzigen grossen Pyramidenfläche, um zu entscheiden, welcher Abtheilung derselbe angehört.

Wir können dem Bergkrystalle im Allgemeinen drei polare electrische Axen, welche mit den drei Nebenaxen zusammenfallen, beilegen. An denjenigen Enden der Nebenaxen, an welchen die Rhomben- oder Trapezoëdflächen auftreten, liegen beim Erkalten die positiven, an den drei anderen die negativen Pole.

Bei steigender Temperatur sind überall die electrischen Polaritäten die entgegengesetzten.

Weicht die Bildung des einen Endes eines Bergkrystalles von der oben beschriebenen ab, so zeigt sich auf den Flächen dieses Endes eine mehr oder weniger grosse Störung der normalen electrischen Vertheilung.

Einer besonderen Prüfung habe ich ferner die äusserlich im ganzen einfach erscheinenden, aber aus zwei um 60 oder 180° gegen einander gedrehten Individuen zusammengesetzten Bergkrystalle unterzogen; jedoch standen mir nur solche Exemplare zur Verfügung, bei denen beide verwachsene Individuen derselben Abtheilung angehörten, also beide linke oder beide rechte Krystalle waren. Die electrische Vertheilung auf dem ganzen Krystalle erscheint durch die Einschaltung eines oder zweier Stücke eines zweiten Individuums verändert, weil jedes Flächenstück die ihm zukommende Polarität beibehält. Infolge der Zusammensetzung des Krystalles können also zwei benachbarte Kanten dieselbe Polarität zeigen, wobei eine entgegengesetzt electrische Zone in der Mitte der zwischen ihnen liegenden Fläche erscheint. Aus den Abweichungen von der normalen electrischen Vertheilung lässt sich, wie ich in der Abhandlung speciell nachweise, ein sicherer Schluss auf die Lage und die Grösse der eingeschobenen Stücke machen.

Schliesslich habe ich auch die electrischen Vorgänge in der Richtung der Hauptaxe, nach welcher der Bergkrystall nicht hemimorph gebildet ist, genauer untersucht. Bei vollkommen normal gestalteten Krystallen zeigen die beiden

Enden der Hauptaxe positive Electricität, und es erstreckt sich diese Beschaffenheit durch den ganzen Krystall hindurch, sodass auf senkrecht gegen die Hauptaxe gemachten Querschnitten die Mitte beim Erkalten positive Spannung besitzt. Wenn dagegen nur das eine Ende normal, das andere aber abweichend gestaltet ist, so ist die Mitte der Querschnitte, wenn dieselben in der Nähe des ersteren Endes gemacht werden, noch positiv. Wenn der Querschnitt sich weiter vom ersteren Ende entfernt, so nimmt die positive Spannung in der Mitte desselben ab und geht bei Annäherung an das andere Ende, wenn dieses infolge der abweichenden Bildung bereits selbst negativ ist, gleichfalls ins Negative über.

### III. Actinoelectricität.

Bei der Untersuchung der actinoelectrischen Vorgänge waren die Krystalle gewöhnlich in verticaler Stellung ihrer Hauptaxe mittelst Siegelacks auf kleine Metallscheiben aufgekittet; bisweilen befanden sie sich aber auch, gerade wie bei den thermoelectrischen Versuchen, bis auf die zu prüfenden Kanten oder Flächen in Kupferfeilicht eingesetzt. Die electricischen Spannungen wurden theils auf der Seite, auf welcher die Wärmestrahlung einfiel, theils auf der gegenüberliegenden beobachtet, indem die Vertheilungswirkung gemessen wurde, welche der Krystall auf einen an die betreffende Stelle angelegten, mit dem Goldblättchen des Electrometers in leitender Verbindung stehenden Draht (oder Kugel) ausübte.

Wenn die Strahlung der Sonne, des electricischen Kohlenlichtes, einer Flamme oder eines erhitzten Körpers einen einfachen Bergkrystall durchdringt, so erscheinen gleichzeitig auf allen sechs Kanten desselben electricische Pole, und es ist für die Entstehung derselben überhaupt gleichgültig, in welcher Richtung die Strahlen durch den Krystall gehen; sie können selbst parallel mit der Hauptaxe, also senkrecht gegen die Nebenaxen gerichtet sein. Diese sechs electricischen Pole sind abwechselnd positiv und negativ, sodass jede Nebenaxe an dem einen Ende einen positiven, an dem anderen einen negativen Pol trägt, und zwar stimmen dieselben in Bezug auf die Art der in ihnen auftretenden Electricität



mit der bei der Abkühlung an denselben Stellen entstehenden thermoelectrischen überein. Es zeigen also beim Eintritt der Strahlung und während der Dauer derselben diejenigen drei Kanten des Prismas, an welchen die Rhomben- und Trapezoëderflächen auftreten, positive, die drei anderen aber negative Spannung.

Ich habe oben nachgewiesen, dass der Bergkrystall nach seinen drei Nebenaxen hemimorph gebildet ist, und dass infolge dessen die beiden Enden jeder Nebenaxe in einem Gegensatze stehen, wie ein solcher auch in den thermoelectrischen Vorgängen sich gezeigt hat, wo stets an einer Nebenaxe das eine Ende die positive, das andere die negative Polarität besass. Ein solcher Gegensatz zwischen den beiden Enden einer Nebenaxe tritt nun nicht ein, wenn wir die von Briot zur Erklärung der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes im Bergkrystalle gemachte Annahme einer in der Richtung der Radien der Basis spiralförmig angeordneten Lagerung der Aethermoleculë aufstellen, weil eine Spirale, von aussen gesehen, an jedem ihrer Enden in gleicher Weise erscheint. Dagegen lässt sich eine Anordnung, welche den geforderten Gegensatz gibt, gewinnen, wenn wir den Aether in den Bergkrystallen durch den Einfluss der krystallisirten materiellen Substanz so constituirt annehmen, dass seine Theilchen um die Nebenaxen leichter in der einen als in der anderen Richtung beweglich sind. Die Richtung der leichteren Drehung würde dann von dem einen Ende der Axe betrachtet z. B. rechtsum, von dem anderen Ende aus aber linksum erscheinen.

Wenn wir nun die Electricität als kreisförmige Schwingung des Aethers unter Betheiligung der materiellen Moleculë auffassen, so unterscheiden sich die beiden Modificationen der Electricität nur durch den Sinn der Drehung. Eine solche kreisförmige Schwingung erfolgt von der einen Seite gesehen rechtsum, von der anderen gesehen linksum, stellt also auf der einen Seite die positive, auf der anderen die negative Modification der Electricität dar.

Wenn beliebig gerichtete Wärmeschwingungen einen Bergkrystall durchdringen, so werden sie die Aethertheilchen unter Betheiligung der materiellen Moleculë stets im Sinne



der leichteren Drehung in Bewegung setzen, und es müssen dann an den Enden einer jeden Nebenaxe entgegengesetzt electrische Pole sich zeigen, wie solche zuvor angegeben wurden.

Diese actinoelectrischen Spannungen erreichen in sehr kurzer Zeit (30 bis 40 Secunden) ihr Maximum und bleiben auf demselben, so lange die Bestrahlung in gleicher Stärke anhält; jedoch tritt nach und nach eine Schwächung durch den Umstand ein, dass durch die beginnende Erwärmung der Masse des Krystalles eine thermoelectrische Spannung hervorgerufen wird, welche in ihrem Vorzeichen der actinoelectrischen gerade entgegengesetzt ist. Beim Beginn der Bestrahlung ist die Zunahme der Actinoelectricität am stärksten und nimmt dann ab, wie folgender Versuch zeigt:

Nach Beginn der Bestrahlung verflossen	Stärke der Actinoelectricität
0 Minuten	0
5 "	+18,7
10 "	+28,5
15 "	+34,5
20 "	+37,5
25 "	+39,5
30 "	+41,0

Wird die Strahlung aufgehoben, so verschwindet die Actinoelectricität in derselben Weise, anfangs rascher, später langsamer abnehmend.

Diese Vorgänge weisen auf einen Widerstand hin, welcher durch die Strahlung bei der Erregung der Actinoelectricität überwunden werden muss und durch die Betheiligung der materiellen Molecüle an den electrischen Schwingungen bedingt ist; derselbe wächst, je schneller die Schwingungen werden, und kann durch eine gegebene Bestrahlungsintensität nur bis zu einer gewissen Höhe überwunden werden. Dauert die Strahlung ungeändert fort, so bleibt die actinoelectrische Spannung auf gleicher Höhe, und die fortwährend zur Erhaltung der electrischen Schwingungen verwendete Arbeit der Wärmestrahlung setzt sich in eine Erhöhung der Temperatur der Molecüle um. Dieser Widerstand der materiellen Molecüle bewirkt auch nach dem Aufheben der Strahlung das Verschwinden der actinoelectrischen Schwingungen in der zuvor bezeichneten Weise.

Das Maximum, welche durch eine gegen 40 Secunden anhaltende Strahlung erzeugt wird, ist der Intensität der Strahlung proportional.

Die Erregung dieser Actinoelectricität erfolgt durch die Wärmestrahlen, wie sich leicht durch Einschaltung mehr oder weniger diathermaner Substanzen in die Bahn der Strahlen nachweisen lässt. So ist z. B. die electricische Spannung dieselbe, wenn die Strahlen einer Gasflamme durch eine farblose, und dann durch eine ebenso dicke mittelst Jod tief dunkelroth gefärbte Schicht von Schwefelkohlenstoff hindurch gehen. Die Reihenfolge der auf die Stärke ihrer Absorption der actinoelectricischen Strahlen untersuchten Substanzen war dieselbe, wie bei Einschaltung derselben in die auf eine Thermosäule fallenden Strahlen; für die Strahlung einer Gasflamme waren aber die Procentsätze nur nahe zwei Drittel der auf die Thermosäule wirkenden. Wenn also für die freie Strahlung die erzeugte Actinoelectricität und die in der Thermosäule erregte Wärme = 100 gesetzt wird, so sank z. B. bei Einschaltung einer fast farblosen Glasplatte die actinoelectricische Wirkung auf 25, während die Wärmewirkung noch 36 betrug.

Die Strahlung des electricischen Kohlenlichtes (gleich 4000 Normalkerzen) erzeugte eine Actinoelectricität, deren Stärke siebenmal grösser war, als die durch die Flamme eines einfachen Schnittbrenners in gleichem Abstände hervorgerufene. Die Strahlung der Sonne (30. Mai Mittags) rief ungefähr dieselbe actinoelectricische Spannung hervor, wie die oben genannte Flamme in 244 mm Abstand vom Krystalle.

Die actinoelectricischen Spannungen sind auf den prismatischen Seitenkanten am stärksten; der Verlauf der verschiedenen electricischen Zonen entspricht im allgemeinen den oben für die thermoelectricischen angegebenen.

Durch Zwillingsbildung, durch Einlagerung von Stücken eines zweiten um 60 oder 180° gedrehten Individuums wird auf dem ganzen Krystalle die Vertheilung der actinoelectricischen Spannungen in genau gleicher Weise gestört, wie die der thermoelectricischen, weil jedes Stück die ihm seiner krystallographischen Stellung noch zukommende Polarität beibehält.



Wenn eine heisse Kugel der Kante eines kalten Bergkrystalles genähert oder auf dieselbe aufgelegt wird, so entsteht, wie oben angedeutet, sofort durch die von ihr ausgehende Strahlung eine actinoelectrische Spannung, welche mit der bei sinkender Temperatur auftretenden thermoelectrischen in ihrem Vorzeichen übereinstimmt. Dieser Vorgang lässt sich umkehren: wird eine kalte Kugel der Kante eines erhitzten Bergkrystalles genähert oder auf dieselbe aufgelegt, so entsteht infolge der Strahlung gegen die kalte Kugel auf dieser Kante eine electriche Polarität, wie sie daselbst thermoelectrisch beim Erhitzen auftritt. Die Beobachtung dieses Vorganges wird aber sehr erschwert durch die fortwährend sich einmischenden thermoelectrischen Spannungen des seine Temperatur ändernden Bergkrystalles.

In einem heissen Bergkrystalle wirken alle Theilchen strahlend auf die übrigen und rufen infolge dessen actinoelectrische Schwingungen von entsprechender Geschwindigkeit hervor. Nach aussen hin kann aber diese Actinoelectricität nur gemischt mit der Thermoelectricität wirksam werden. Unmittelbar nach dem Beginn der Erkaltung eines erhitzten Bergkrystalles wird infolge der isolirenden Eigenschaften desselben die während der Erhitzung erzeugte Electricität noch stark angehäuft sein; ihr entgegengesetzt ist die bestehende Actinoelectricität; die Wirkung nach aussen entspricht also der Differenz zwischen der Thermoelectricität und der Actinoelectricität. Wird nun eine kalte Kugel genähert, so werden sofort die actinoelectrischen Schwingungen vermindert; die Kante zeigt also eine Aenderung in ihrer electriche Spannung, und zwar eine Zunahme, als ob ihre Temperatur erhöht würde. Ist nach etwas längerer Dauer der Abkühlung die von der Erhitzung herrührende Thermoelectricität durch die infolge des Erkaltens auftretende überwunden, so wirkt nach aussen die Summe der Thermoelectricität und der freilich sehr verringerten Actinoelectricität. Bei Annäherung einer kalten Kugel wird nun die letztere noch mehr geschwächt; die electriche Spannung nimmt also ab, wie dies durch eine neue Erhitzung eintreten würde.

Ein sehr eigenthümlicher Vorgang entsteht durch kurzes



Ueberstreichen der Kante eines Bergkrystalles mit einer Alkoholflamme. Durch die Annäherung der Flamme wird in dem Krystalle eine starke Actinoelectricität hervorge-rufen; zugleich führt aber die Flamme als Leiter soviel entgegengesetzte Electricität auf die Kante und deren Um-gebung, dass dieselbe, wenn die Strahlung unverändert fort-dauerte, nach aussen keine electricische Wirkung zeigen würde. Sobald nun aber die Flamme zurückgezogen wird, verschwin-den auch die actinoelectricischen Schwingungen im Krystalle; dagegen bleibt infolge der isolirenden Eigenschaft die auf der Oberfläche angehäuften entgegengesetzte Electricität zu-rück und kann frei nach aussen hin wirken.

#### IV. Piëzoelectricität.

Um die durch Druck und Nachlassen des Druckes bei hemimorphen Krystallen entstehende Piëzoelectricität nach-zuweisen, bedürfen die Krystalle keiner weiteren Zubereitung; ich konnte daher die für die thermo- und actinoelectricische Prüfung benutzten Bergkrystalle in dem gegebenen Zustande auch für die Untersuchung ihres piëzoelectricischen Verhaltens verwenden. Um den ausgeübten Druck genau messen zu können, wurde ein kleiner einarmiger Hebel angewandt; auf seiner unteren Seite war eine durch Hartgummi isolirte Zinnplatte oder Zinnschneide angebracht, welche auf die zu prüfende Stelle der Kante oder Fläche des Krystalles auf-gelegt wurde.

Am stärksten tritt bei einfachen Bergkrystallen die Piëzoelectricität auf, wenn der Druck in der Richtung einer Nebenaxe vergrössert oder verringert wird, und zwar er-scheint auf denjenigen Seitenkanten des Prismas, welche Rhomben- und Trapezoëderflächen tragen, bei Vergrösserung des Druckes negative, bei Verminderung desselben positive Spannung; die anderen drei Kanten, an welchen keine Rhom-ben- und Trapezoëderflächen liegen, verhalten sich gerade umgekehrt. Hiernach widerspricht also der Bergkrystall der von den Herren J. und P. Curie aufgestellten Regel, wo-nach Druck und Erkaltung, und andererseits Nachlassen des Druckes und Erwärmung stets dieselbe Polarität hervorrufen

sollen. Beim Bergkrystalle ist vielmehr die durch Druck erzeugte Polarität mit der bei Erwärmung, und die durch Nachlassen des Druckes erzeugte mit der bei der Erkaltung auftretenden gleichnamig.

Die auftretenden electricischen Spannungen sind, wie schon J. und P. Curie angegeben, den Druckänderungen proportional. Beim Bergkrystalle reicht schon eine Aenderung des Druckes um 1 Gramm aus, um eine noch wahrnehmbare piëzoelectrische Spannung zu erzeugen.

Wenn ein Bergkrystall in der Richtung einer Nebenaxe gedrückt wird, so entstehen an den gedrückten Kanten die zuvor angegebenen der Zunahme des Druckes entsprechenden electricischen Spannungen; dagegen erscheinen an den vier anderen Kanten die dem Nachlassen des Druckes (der Ausdehnung) entsprechenden. Ebenso zeigt sich, wenn ein Bergkrystall in der Richtung einer Zwischenaxe (durch Auflegen der Zinnplatte auf eine prismatische Seitenfläche) zusammengedrückt wird, an den Enden der um  $90^\circ$  von dieser Zwischenaxe abstehenden Nebenaxe die der Ausdehnung zugehörige electricische Spannung.

Bei zusammengesetzten Bergkrystallen treten infolge der eingeschobenen Stücke eines zweiten um  $60$  oder  $180^\circ$  gedrehten Individuums bei Aenderungen des Druckes ebenso wie bei der Thermo- und Actinoelectricität Abweichungen von dem normalen Verhalten ein, weil jedes Stück die ihm zukommende piëzoelectrische Beschaffenheit bewahrt.

#### **X. Notiz über eine Explosion einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Glasröhre; von L. Pfaundler.**

Eine mit flüssiger Kohlensäure zu ungefähr zwei Drittel des Volumens gefüllte zugeschmolzene Glasröhre, wie sie von Lenoir und Forster in Wien geliefert wird, wurde einige Centimeter tief in ein Bad von Kohlensäure und Aether, welches unter dem Recipienten der Luftpumpe auf eine Temperatur unter  $-100^\circ$  gebracht worden war, nach vorausgegangener Abkühlung eingetaucht, um krystallisirte



Kohlensäure zu erhalten. Es bildeten sich alsbald schöne, wasserhelle, stark lichtbrechende Krystalle, welche den eingetauchten Röhrentheil vollständig ausfüllten, während darüber noch eine Schicht flüssiger Kohlensäure stehen blieb. Als hierauf die Röhre am oberen Ende frei in der Luft gehalten wurde, explodirte dieselbe nach einigen Minuten plötzlich ohne weiteren Anlass mit heftigem Knalle. Dieselbe Röhre hatte früher öftere male eine Temperaturerhöhung bis zu  $31^{\circ}$  vertragen.

Hierfür sind nur folgende Erklärungen zulässig.

Einmal ist es denkbar, dass das Glas bei dieser niedrigen Temperatur so spröde geworden, dass es den Dampfdruck des noch flüssigen Antheils der Kohlensäure und die Einwirkung der Lufttemperatur nicht mehr vertrug. Wahrscheinlicher aber ist die andere Erklärung, dass die feste Kohlensäure durch ihre thermische Ausdehnung das Glasrohr zersprengte. Das Experiment würde dann wahrscheinlich mit Zertrümmerung ohne heftige Explosion abgelaufen sein, wenn sämtliche Kohlensäure bis zum Festwerden abgekühlt worden wäre.

#### *XI. Notiz über eine Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech; von L. Pfaundler.*

Ein grosser Glockengasometer aus Zinkblech, welcher ausschliesslich zur Aufbewahrung von Sauerstoffgas gebraucht wurde, blieb, mit einer kleinen Menge dieses Gases gefüllt, ein halbes Jahr lang ungebraucht stehen. Als nachher das ausströmende Gas mittelst glimmenden Holzspans geprüft wurde, explodirte dasselbe unter Zertrümmerung des Apparates. Die Gewalt der Explosion nach aussen wurde durch den innerhalb des Sperrwassers befindlichen Hohlraum glücklicherweise gemässigt. Da eine Einführung von Wasserstoff oder Leuchtgas von aussen ausgeschlossen war, so bleibt nur die eine Erklärung übrig, dass das Sperrwasser nach und nach aus der Luft des Laboratoriums saure Dämpfe absorhirt und dann das Zink unter Entwicklung von Wasserstoff angegriffen habe. Die Zinkoberfläche zeigte sich in der That etwas corrodirt. Es dürfte sich daher in ähnlichen Fällen empfehlen, die Zinkoberfläche durch einen Lacküberzug zu schützen.



## DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVII.

I. *Ueber die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume; von H. Hertz.*

Verdunstet eine Flüssigkeit in einem Gase, dessen Druck grösser ist als der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit, so ist der Dampf in der Nähe der Oberfläche beständig dem Sättigungszustand ausserordentlich nahe, und die Geschwindigkeit, mit welcher die Verdunstung erfolgt, ist in erster Linie bedingt durch die Geschwindigkeit, mit welcher der entstehende Dampf abgeführt wird. Die Entfernung des Dampfes aber erfolgt, wenigstens durch die der Oberfläche nächsten Schichten, auf dem Wege der Diffusion. Von dieser Vorstellung ausgehend, hat man die Verdunstung einer Flüssigkeit in einem Gase häufig in Betracht gezogen. Hingegen hat man bisher, wie es scheint, noch keine Aufmerksamkeit den Bedingungen geschenkt, welche die Verdunstungsgeschwindigkeit in einem Raume regeln, in welchem sich ausser der Flüssigkeit nur deren eigener Dampf befindet. Gerade in diesem Sinne aber soll von der Verdunstung in vorliegendem Aufsätze die Rede sein. Zunächst ist auch im luftleeren Raume die Verdunstung mitbedingt durch die Geschwindigkeit, mit welcher der gebildete Dampf entweichen kann, insofern dies Entweichen durch die innere Reibung unter Umständen sehr verlangsamt wird, aber offenbar ist diese Bedingung eine sehr unwesentliche. Denn denken wir uns die Verdunstung geschehend zwischen zwei ebenen parallelen Flüssigkeitsflächen, so könnte um ihretwillen die Verdunstung mit unendlicher Geschwindigkeit erfolgen. Sodann kann man die Geschwindigkeit, mit welcher der Flüssigkeitsoberfläche Wärme zugeführt wird, angeben

als Bedingung der Verdunstung. Allerdings wird im stationären Zustande genau eine solche Menge von Flüssigkeit verdunsten, dass deren latente Wärme gleich der zugeführten Wärme ist, aber diese Auskunft ist eine unvollständige, denn man kann mit demselben Rechte auch umgekehrt die Wärmezufuhr als bedingt ansehen durch die Verdunstung. Beide nämlich hängen ab von der Temperatur der äussersten Oberfläche, diese aber wiederum ist bedingt durch das Verhältniss der möglichen Wärmezufuhr durch Leitung und der möglichen Wärmeabfuhr durch Verdunstung. Zweierlei kann nun nur der Fall sein: entweder a) die Verdunstung ist wenigstens an keine andere Grenze gebunden, als diejenige, welche durch die Wärmezufuhr gesteckt ist, und es kann von einer gegebenen Oberfläche in der Zeiteinheit bei hinreichender Wärmezufuhr eine unbegrenzte Menge von Flüssigkeit abdunsten, ohne dass Temperatur, Dichte und Druck des abziehenden Dampfes sich merklich von denen des gesättigten Dampfes unterscheiden: dann müssen alle in demselben Raume befindlichen Flüssigkeitsoberflächen die gleiche Temperatur annehmen, und diese Temperatur sowohl als auch die verdunstenden Flüssigkeitsmengen sind bedingt durch das Verhältniss der möglichen Wärmezufuhr zu den verschiedenen Oberflächen; oder b) es kann von einer Flüssigkeitsoberfläche von gegebener Temperatur nur eine begrenzte Menge Flüssigkeit abdunsten; dann können in demselben Raume Oberflächen von verschiedener Temperatur bestehen und Druck und Dichte des übergelassenen Dampfes müssen von Druck und Dichte des gesättigten Dampfes mindestens einer dieser Oberflächen um ein Endliches verschieden sein; die Geschwindigkeit der Verdunstung hängt ab ausser von einer Reihe von Nebenbedingungen in erster Linie von der Natur der Flüssigkeit, es bestände dann also für jede Flüssigkeit ein specifisches Verdunstungsvermögen. Es ist ersichtlich, dass die Alternative a) als ein Grenzfall derjenigen von b) betrachtet werden kann, und dass also ohne Hypothese oder Belehrung durch die Erfahrung nur die letztere allgemeinere als richtig kann angenommen werden; weiter unten wird aber eine genauere Ueberlegung zeigen, dass die



erstgenannte Alternative sogar als äusserst unwahrscheinlich bezeichnet werden kann.

In der Absicht, eine experimentelle Entscheidung zwischen den beiden genannten Alternativen herbeizuführen, womöglich durch die exacte Messung des Verdunstungsvermögens für irgend eine Flüssigkeit unter verschiedenen Bedingungen, habe ich eine Reihe von Versuchen über die Verdunstung im luftleeren Raume ausgeführt, welche indessen ihr Ziel nur theilweise erreicht haben. Nichtsdestoweniger beschreibe ich dieselben hier, da sie geeignet sind, das Problem, um welches es sich handelt, klarer zu legen und vielleicht den Weg zu besseren Methoden zeigen können. Diese Beschreibung folgt unter I, unter II knüpfe ich daran eine Reihe von Ueberlegungen, welche die zu Grunde liegende Vorstellung rechtfertigen und wenigstens Grenzen für die in Betracht kommenden Grössen feststellen sollen.

I. Bei den Versuchen ging ich von der Annahme aus, dass die Geschwindigkeit der Verdunstung von einer Oberfläche jedenfalls bestimmt sei durch die Temperatur der Oberfläche und den Druck, welchen der entweichende Dampf auf sie ausübt. Im Verlaufe der Untersuchung kamen mir Zweifel, nicht ob jene beiden Grössen nothwendige, sondern ob sie auch die hinreichenden Bedingungen für die Menge der verdunstenden Flüssigkeit seien; aus den Betrachtungen in II wird man sehen, dass dieser Zweifel ungerechtfertigt ist. Ich stellte mir also die nähere Aufgabe, für irgend eine Flüssigkeit zusammengehörige Werthe der Temperatur  $t$  einer Oberfläche, des Druckes  $P$  auf sie und der Höhe  $h$  der in der Zeiteinheit abdunstenden Flüssigkeitsschicht zusammenzustellen. Die Schwierigkeit, welche die Lösung dieser scheinbar einfachen Aufgabe hat, besteht in der Bestimmung von  $t$  und  $P$ . Ist die Verdunstung auch nur eine mässige, so sind doch schon sehr grosse Wärmemengen nöthig, um sie zu unterhalten, dieser Umstand hat zur Folge, dass die Temperatur von der Oberfläche aus ins Innere reissend zunimmt, taucht daher ein Thermometer auch nur ein wenig in die Flüssigkeit ein, so zeigt es schon nicht mehr die wahre Oberflächentemperatur. Es ergeben ferner die Versuche, dass bei



mässiger Verdunstung die Abweichung des Druckes vom Druck des gesättigten Dampfes jedenfalls sehr klein ist; da es gerade auf diese Abweichung ankommt, so folgt, dass beide Drucke sehr genau gemessen werden müssen. Endlich befinden sich die Flüssigkeiten im Innern bei diesen Versuchen nothwendigerweise im überhitzten Zustande; da nun stossweises Sieden die Versuche unmöglich machen würde, so ist man auf ein sehr enges Gebiet von Temperatur und Druck beschränkt.

Ich übergehe die Versuche, welche ich mit Wasser anstellte, da ich bald bemerkte, dass das Wasser wegen seiner grossen latenten Wärme und seines geringen Leitungsvermögens wenig geeignet für mein Vorhaben sei. Als die geeignetste Flüssigkeit erschien das Quecksilber, welches mit einer relativ kleinen latenten Wärme ein metallisches Leitungsvermögen verbindet und ausserdem wegen des geringen Druckes seines Dampfes und seiner grossen Cohäsion die Fähigkeit besitzt, starke Ueberhitzungen ohne Sieden zu ertragen. Die ersten Versuche wurden in dem in Fig. 1 dar-

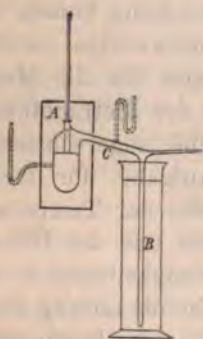


Fig. 1.

gestellten Apparat ausgeführt. In die Retorte *A*, welche sich inmitten eines Heizkastens befand, war ein oben offenes, unten geschlossenes Glasrohr eingeschmolzen, in welchem inmitten des Quecksilbers und dicht unter der Oberfläche desselben das die Temperatur angegebende Thermometer sich befand, die Vorlage *B* bestand in einer Röhre, welche in einem grösseren Kühlgefässe auf 0° oder auf einer anderen Temperatur erhalten werden konnte. Aus dem Apparat waren durch gleichzeitige Benutzung einer Quecksilberluftpumpe und starken Auskochens alle messbaren Spuren von Luft entfernt. Die Geschwindigkeit der Verdunstung wurde nun gemessen durch die Geschwindigkeit, mit welcher das Quecksilber im Rohre *B* stieg, der Druck *P* sollte gar nicht direct gemessen werden, sondern einer häufig ausgespro-

chenen Anschauung folgend, glaubte ich, dass derselbe nicht grösser als der Druck des gesättigten Dampfes sein könnte, welche der niederen Temperatur der Vorlage entsprach, und dass also nur letztere Temperatur zu ändern sein würde, damit der Druck verschiedene und bekannte Werthe annähme. Die Irrigkeit dieser Annahme wurde bald klar, denn wenn die Temperatur anfang,  $100^{\circ}$  zu überschreiten, und die Verdunstung einigermaßen beträchtlich wurde, condensirte sich der Dampf keineswegs in dem kalten Rohre *B*, sondern in dem Verbindungsrohr, etwa bei *C*, und erhitze dasselbe so stark, dass es nicht mehr berührt werden konnte, jedenfalls höher als auf  $60$  bis  $80^{\circ}$ . Dies ist unverständlich, wenn man annimmt, dass der Dampf den äusserst geringen Druck besessen habe, welcher dem gesättigten Dampfe von  $0^{\circ}$  zukommt, er hätte dann durch Berührung mit einer Fläche von  $60^{\circ}$  nur überhitzt und keineswegs zur Condensation veranlasst werden können. Um nun den Druck des Dampfes zu bestimmen, brachte ich bei *C* das in der Zeichnung angedeutete Manometerrohr an. Aber dasselbe zeigte bei wachsender Geschwindigkeit der Verdunstung keine Aenderung seines anfänglichen Standes. Es war indess zu beachten, dass der Dampf jedenfalls eine gewisse Geschwindigkeit besitzen müsse, dass daher auch sein Druck auf die Oberflächen, aus welchen er entsprang, und in welche er einmündete, ein anderer sein müsse als derjenige, welchen er in sich selber besass. Dass seine Geschwindigkeit sogar eine recht beträchtliche war, darauf deutete die Erscheinung selbst hin, denn wenn die sich an der Glaswand absetzenden Quecksilbertröpfchen eine gewisse Grösse erreichten, fielen sie nicht, ihrer Schwere folgend, senkrecht ab, sondern wurden fast parallel der Richtung der Röhre abgerissen. Um nun zu sehen, ob der Dampf auf die verdunstende Fläche einen Druck ausübe (auf welchen Druck es schliesslich hier ankam), schmolz ich jetzt das Manometerrohr bei *A* in der durch die Figur angedeuteten Weise an, derart, dass die Retorte selbst den offenen Schenkel darstellte. Hier nun erhielt ich einen sehr bemerklichen Druck, nämlich beispielsweise  $2$  bis  $3$  mm, wenn das Thermometer  $160$  bis  $170^{\circ}$  zeigte



und gleichzeitig eine Schicht von ca. 0,8 mm in der Minute abdunstete. Hiernach lag kein Widerspruch mehr darin, dass der Dampf bei seiner Condensation eine 100° überschreitende Temperatur hervorbrachte, aber es war klar, dass die versuchte einfache Methode nicht zum Ziele führe, sondern dass directe Druckmessungen erforderlich seien. Es wurde deshalb der Apparat Fig. 2 benutzt. *A* ist wieder

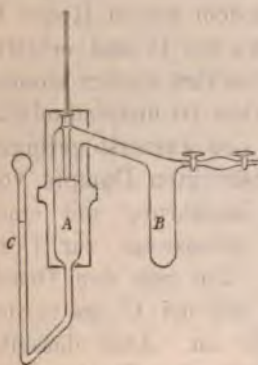


Fig. 2.

das wie früher eingerichtete Retortenrohr, der in der Zeichnung nur angedeutete Heizkasten, welcher gleichzeitig das Glasgefäß trägt, besteht aus einem die Retorte eng umschliessenden, mit einer Asbesthülle umgebenen Hohlzylinder von Messing, welcher  $1\frac{1}{2}$  cm Wandstärke hat, durch einen Kranz kleiner Gasflammen erhitzt wird und einen senkrechten Schlitz besitzt, durch welchen hindurch das Niveau des Quecksilbers genau erkennbar bleibt. *B* ist wieder die Vorlage; hinzu kommt gegen früher das Manometerrohr *C*, welches in der Zeichnung perspectivisch dargestellt ist. Dem Fernrohr des beobachtenden Kathetometers war eine solche Vergrößerung gegeben, dass auf  $\frac{1}{50}$  mm sicher eingestellt werden konnte. Der Unterschied der beiden Niveaus, d. h. der Druck wurde mittelst eines Ocularschraubenmikrometers mit zwei Fäden gemessen, die absolute Höhe des Niveaus zu verschiedenen Zeiten, d. h. die Verdunstungsgeschwindigkeit wurde an der Scala des Instruments abgelesen. Die Temperatur wurde durch verschiedenen Gaszufluss variirt, bei gleichen Temperaturen wurden verschiedene Drucke dadurch möglich gemacht, dass in den Apparat, welcher anfangs völlig luftfrei war, kleine und verschiedene Mengen Luft eingeführt wurden. Betrug der Druck der eingeführten Luft etwa 1 mm, so konnte keine Verdunstung in unserem Sinne eintreten, bis nicht der Druck des über der Oberfläche gesättigten Dampfes grösser als 1 mm war, d. h. bis nicht die



Temperatur der Oberfläche  $120^{\circ}$  überstieg, überstieg aber die Temperatur dieses Maass, so wich die Luft in die Vorlage zurück, und es trat Verdunstung ein, aber nun natürlich unter grösserem Druck als vorher bei gleicher Temperatur in dem luftleeren Apparat.<sup>1)</sup> Was nun die drei zu messenden Grössen  $h$ ,  $P$  und  $t$  anlangt, so hatte die Bestimmung der ersten keinerlei Schwierigkeit; die Bestimmung der zweiten  $P$  machte allerdings ausser der genauen Messung des Niveauunterschiedes noch die Kenntniss sehr grosser Correctionen wegen der Ausdehnung des Quecksilbers u. s. w. nothwendig, welche die zu messende Grösse theilweise bedeutend übertrafen, aber diese Correctionen konnten durch eine sorgfältige Anwendung der Theorie und durch besondere Versuche soweit ermittelt werden, dass die schliesslichen Drucke auf etwa 0,1 mm sicher waren, und dass die bleibende Unsicherheit den Werth wenigstens eines grossen Theils der Beobachtungen nicht schädigte. Am unsichersten war die Bestimmung von  $t$ ; ich glaubte annehmen zu dürfen, dass die wahre mittlere Temperatur der Oberfläche nur um wenige Grade verschieden sein könne von derjenigen Temperatur, welche das Thermometer anzeigte, wenn das obere Ende seines beiläufig 18 mm langen Gefässes gerade in die Oberfläche fiel, und dass jene eher etwas höher als diese sein müsse, indem ich mir vorstellte, dass die Wärmezufuhr zur Oberfläche in überwiegendem Maasse durch die ersichtlich schnellen Strömungen erfolge, und dass diese Strömungen an der erhitzten Aussenwand aufwärts, dann dicht an der Oberfläche entlang, endlich abgekühlt am Thermometerrohr abwärts führen müssten. War diese Vorstellung gerechtfertigt, so befand sich das Gefäss des Thermometers an der kältesten Stelle, welche sich in der Flüssigkeit überhaupt vorfand.

Mit dem beschriebenen Apparat habe ich eine grosse Zahl von Versuchen angestellt bei Temperaturen, welche

1) Da sich also während der Beobachtung in der Retorte und im Verbindungsrohr keine Luft befand, so bietet die Einführung der letzteren keinen Einwurf dar gegen die Ueberschrift, unter welcher diese Versuche beschrieben sind, welche Ueberschrift übrigens nur der Kürze halber an die Stelle einer präciseren gesetzt worden ist.

zwischen 100 und 200° lagen und bei neun verschiedenen Drucken, d. h. bei neun verschiedenen Füllungen mit Luft. Die Einzelbeobachtungen zeigten natürlich manche Unregelmässigkeiten; waren indess constante Fehler nicht vorhanden, so ergab sich unzweifelhaft das folgende Resultat: Der beobachtete Druck  $P$  war allemal kleiner, als der Druck  $P_t$  des der Temperatur  $t$  zugehörigen gesättigten Dampfes; bei gleicher Temperatur war die Höhe der in der Zeiteinheit abdunstenden Schicht der Differenz  $P_t - P$  proportional; für einen Werth dieser Differenz von 1 mm Quecksilber betrug die Höhe der sich in einer Minute verflüchtigenden Schicht bei 120° etwa 0,5 mm, bei 150° etwa 0,35 mm, bei 180 bis 200° etwa 0,25 mm. Als Beispiel mag derjenige Fall angeführt werden, welcher die grösste überhaupt beobachtete Verdunstungsgeschwindigkeit zeigte, in diesem Falle war das Gefäss völlig luftleer, die Temperatur betrug 183,3°, der Druck 3,32 mm, und es sank der Spiegel des Quecksilbers gleichmässig um 1,80 mm in der Minute. Da nun der Druck des gesättigten Dampfes<sup>1)</sup> bei 183,3° gleich 10,35 mm, bei 153,0° hingegen gleich 3,32 mm ist, so muss man einen Fehler in der Druckmessung von 7 mm oder in der Temperaturmessung von 30° annehmen, wenn man nicht die Existenz einer begrenzten, der Flüssigkeit eigenthümlichen Verdunstungsgeschwindigkeit als bewiesen ansehen will. Der erstgenannte Fehler war unmöglich, der letztgenannte schien wenigstens so. Indessen konnte ich mir nicht verhehlen, dass die Resultate, als quantitative betrachtet, sehr unsicher seien, und ich versuchte deshalb, dieselben durch andere Versuche zu stützen. Zu dem Ende stellte ich Beobachtungen mit dem Apparat an, welcher in Fig. 3 dargestellt ist. Das manometerartige, völlig luftleere Glasgefäss  $A$  befindet sich in einem Heizkasten von dickem Gusseisen im Paraffinbade, das Niveau des Quecksilbers in beiden Schenkeln ist durch eine ebene Glasplatte von aussen zu beobachten. Der offene Schenkel communicirt mit der kalten Vorlage  $B$ , das Verbindungs-

1) Wegen aller Angaben, welche in der vorliegenden Arbeit über den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes gemacht werden, verweise ich auf die gleich folgenden Bestimmungen.



rohr ist nicht allzu dick, damit die Verdunstung eine langsame sei, die kleine Vorlage innerhalb des Heizgefäßes soll verhindern, dass condensirtes Quecksilber in das Retortenrohr zurückfließt. Die Beobachtung der Verdunstungsgeschwindigkeit hat nun keine Schwierigkeit, ebensowenig die des Druckes, wenigstens insofern man den Druck des gesättigten Dampfes im geschlossenen Schenkel als bekannt ansieht, die Unsicherheit liegt wieder in der Bestimmung der Temperatur der verdunstenden Oberfläche. Diese Temperatur ist gleich derjenigen des Bades, vermindert um eine Correction, welche für denselben Apparat nur Function des zur Oberfläche führenden Wärmestromes ist. Aus der bekannten Verdunstungsgeschwindigkeit ergibt sich die nothwendige Wärmezufuhr, hieraus kann wieder die Temperaturdifferenz gefolgert werden, falls genannte Function bestimmt ist. Zur Ermittlung der letzteren wurden besondere Versuche angestellt, die durch Fig. 3<sub>b</sub>

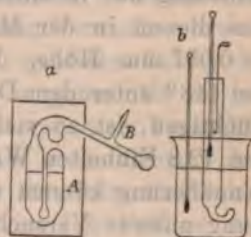


Fig. 3.

erläutert werden. Einem Stücke desselben Rohres, aus welchem das Manometer gefertigt war, wurde an seinem unteren Ende die Gestalt des Manometerschenkels gegeben und dasselbe ebensoweit wie das Manometerrohr mit Quecksilber gefüllt; über das Quecksilber kam eine Schicht Wasser von ca. 10 cm, in welcher sich ein Thermometer und ein Rührer befand. Dies Rohr wurde bis zum Niveau des Quecksilbers in ein etwas erwärmtes Leinölbad getaucht, dessen Temperatur ein zweites Thermometer angab. Es trat dann bald ein stationärer Wärmestrom vom Bad durch das Quecksilber zum Wasser ein, die Differenz der beiden Thermometer gab die Differenz zwischen den Temperaturen des Bades und derjenigen der Quecksilberoberfläche, das Wachsthum der Temperatur gab den zugehörigen Wärmestrom. Selbstredend war eine Reihe von Correcturen nothwendig, nach Anbringung derselben ergab sich, dass der Wärmestrom etwas schneller wuchs als die Temperaturdifferenz, und dass beispielsweise eine Diffe-



renz von  $10,0^{\circ}$  nothwendig war, um der Oberfläche in der Minute eine Wärmemenge zuzuführen, mit welcher eine über der Oberfläche stehende Schicht Wasser von 117 mm Höhe um  $0,48^{\circ}$  erwärmt werden konnte. Diese Angabe will ich benutzen, um einen mit dem Verdunstungsapparat angestellten Versuch zu berechnen. Es wurde gefunden, dass bei einer Temperatur des Bades von  $118,0^{\circ}$ , bei einer Niveaudifferenz von 0,26 mm in 3,66 Minuten das Quecksilber in jedem der beiden Schenkel um 0,105 mm (als Mittel aus den Messungen an beiden Schenkeln) sank. Da die Verdunstung nur in einem Schenkel stattfand, so entfernte sich aus diesem in der Minute eine Schicht von  $2 \times 0,105 / 3,66 = 0,057$  mm Höhe. Um eine Gewichtseinheit Quecksilber bei  $118^{\circ}$  unter dem Drucke des gesättigten Dampfes zu verflüchtigen, ist so viel Wärme nöthig, wie erforderlich ist, um 72,8 Einheiten Wasser um  $1^{\circ}$  zu erwärmen. Mit grosser Annäherung können wir diesen Werth auch für die Berechnung unseres Versuches anwenden, es musste darnach während desselben der Oberfläche in der Minute so viel Wärme zugeführt werden, dass damit eine Wasserschicht von  $0,057 \times 13,6 \times 72,8 = 56,4$  mm Höhe um  $1^{\circ}$ , oder dass eine Wasserschicht von 117 mm Höhe um  $56,4 / 117 = 0,48^{\circ}$  hätte erwärmt werden können. Nach dem Vorigen musste zu diesem Ende zwischen der Oberfläche und dem Bade eine Temperaturdifferenz von  $10,0^{\circ}$  bestehen, es war also die wahre Temperatur der verdunstenden Oberfläche  $108,0^{\circ}$ . Da das Quecksilber in dem offenen Schenkel kälter als in dem geschlossenen war, so ist der gemessene Niveauunterschied, nämlich 0,26 mm, etwas kleiner, als er bei gleicher Temperatur beider Schenkel gewesen wäre, eine Discussion der Wärmevertheilung im Inneren des Rohres ergibt die erforderliche Correction zu 0,03 mm, und der Druckunterschied in den Schenkeln wird daher 0,29 mm in Quecksilber von  $118^{\circ}$  oder gleich 0,28 mm in Quecksilber von  $0^{\circ}$  gerechnet. Ziehen wir von diesem Druckunterschied den Unterschied der Sättigungsdrucke von 118 und  $108^{\circ}$  ab, so erhalten wir den Abstand des Druckes auf die verdunstende Oberfläche vom Sättigungsdruck. Der abzuziehende Unterschied aber beträgt 0,27 mm,

und es bleibt also nur 0,01 mm. Es zeigt sich demnach, dass der Druck des entweichenden Dampfes vom Sättigungsdrucke nur um ein Unmerkliches abweicht, und das gleiche Resultat ging aus sämmtlichen Beobachtungen hervor, die nach gleicher Methode angestellt wurden. Bei kleinen Temperaturen (90 bis 100°) fanden sich allerdings Abweichungen von einigen hundertsteln Millimetern im erwarteten Sinne, dafür aber wurden bei höheren Temperaturen selbst Drucke berechnet, welche den Sättigungsdruck ein wenig übertrafen. Die Correctionen enthielten also offenbar kleine Fehler, was nach der Art der Bestimmung derselben auch zu vermuthen war. Zweierlei aber zeigten die gemachten Versuche unzweideutig, nämlich erstens, dass sie auch in grösserer Zahl nicht geeignet seien, quantitative Resultate zu geben, da die zu beobachtenden Grössen innerhalb der constanten Versuchsfehler der Methode lagen, zweitens, dass auch die nach der früheren Methode erhaltenen positiven Resultate theilweise, ja vielleicht gänzlich ihren Ursprung in den Fehlern der Temperaturmessung hatten.<sup>1)</sup> Denn wären jene richtig, so hätten sich in den letzten Versuchen Druckabweichungen von 0,10 bis 0,20 mm zeigen müssen, welche der Beobachtung nicht hätten entgehen können.

Das Gesammtergebniss der Versuche ist daher ein sehr bescheidenes, sie zeigen, dass vom Standpunkte der Anwendung aus der Druck des entweichenden Dampfes auf die Flüssigkeit gleich dem Druck des der Oberflächentemperatur entsprechenden gesättigten Dampfes gesetzt werden, und also die in der Einleitung zuerst erwähnte Alternative als richtig angesehen werden kann, sie zeigen aber nicht mit Bestimmtheit die kleine Abweichung, welche von dieser Regel höchst wahrscheinlich statt hat, und an welche sich das theoretische Interesse knüpft.

II. Wir betrachten den stationären Vorgang der Verdunstung, welcher zwischen zwei unendlichen, ebenen, parallelen Flüssigkeitsflächen eintritt, wenn dieselben auf constanten,

1) Dass sehr grosse Fehler immerhin möglich waren, erkennt man, wenn man diejenigen berechnet, welche entstehen mussten, wenn die Wärmezufuhr zur Oberfläche nur durch Leitung stattfand.



aber für beide Flächen verschiedenen Temperaturen gehalten werden und der übergedunsteten Flüssigkeit durch irgend welche Canäle ein Weg geboten wird, an ihren Ausgangspunkt zurückzugelangen. Alle Dampftheilchen werden von der einen zur anderen Oberfläche in der Richtung der gemeinsamen Normale übergehen, und mit hinreichender Annäherung können wir annehmen, dass sie während dieses Ueberganges Wärme weder aufnehmen noch abgeben, indem wir von der Wirkung der Strahlung absehen. Unter dieser Voraussetzung ergeben die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen, dass Druck, Temperatur, Dichtigkeit und Geschwindigkeit des Dampfes constant sein müssen während des ganzen Ueberganges von der einen Oberfläche zur anderen, gleichgültig, welches die Entfernung derselben. Daraus ergibt sich, dass wir den genannten Vorgang vollständig kennen, wenn wir die folgenden Grössen anzugeben vermögen:

- 1) Die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  der beiden Oberflächen.
- 2) Die Temperatur  $T$ , den Druck  $p$  und die Dichte  $d$  des übergehenden Dampfes. Die Temperatur muss gemessen gedacht werden mittelst eines Thermometers, welches sich mit dem Dampfe mit gleicher Geschwindigkeit fortbewegt, der Druck  $p$  ist ebenso mittelst eines mit dem Dampfe bewegten Manometers gemessen oder als bestimmt aus der Zustandsgleichung des Dampfes zu denken. Als letztere können wir angenähert die Gleichung des vollkommenen Gaszustandes annehmen, also setzen  $R T = p/d$ .

- 3) Die Geschwindigkeit  $u$  und die Gewichtsmenge  $m$ , welche in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit der einen Oberfläche zur anderen übergeht. Offenbar ist  $m = u d$ .

- 4) Den Druck  $P$ , welchen der Dampf auf die Flüssigkeitsoberflächen ausübt. Derselbe ist nothwendigerweise gleich für die beiden Oberflächen und verschieden von dem Druck  $p$  des Dampfes in sich. Wir können aber  $P$  berechnen, wenn uns die übrigen genannten Grössen gegeben sind. Denken wir uns nämlich die Menge  $m$  auf der Einheit der Fläche ausgebreitet, auf der einen Seite derselben den Druck  $P$ , auf der anderen den Druck  $p$  ruhend und nun ihre Temperatur constant auf  $T_1$  erhalten, so wird sie genau



so verdunsten, wie vorher, nach der Zeiteinheit wird sie daher völlig in Dampf verwandelt sein, den Raum  $u$  einnehmen und die Geschwindigkeit  $u$  erlangt haben. Die lebendige Kraft ihrer sichtbaren Bewegung ist daher  $\frac{1}{2} m u^2 / g$ , und diese ist erlangt, indem der Schwerpunkt unter dem Einflusse der Kraft  $P - p$  den Weg  $\frac{1}{2} u$  zurücklegte, indem also äussere Kräfte die Arbeit  $\frac{1}{2} (P - p) u$  leisteten. Hieraus folgt die Gleichung  $P - p = m u / g$ , oder in Verbindung mit der Gleichung unter (3):  $m^2 = g d (P - p)$ .

Das Problem, welches uns die Verdunstung stellt, besteht nun darin, die Beziehungen zwischen diesen Grössen für alle zulässigen Werthe derselben aufzufinden. Von den acht Grössen  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $u$ ,  $m$ ,  $P$  sind offenbar zwei, zunächst  $T_1$  und  $T_2$  dann aber auch irgend zwei andere, unabhängige Variable, die übrigen sechs sind mit diesen durch sechs Gleichungen verbunden, drei Gleichungen haben wir von vornherein angegeben, sonach erfordert die vollständige Auflösung noch die Auffindung weiterer drei Gleichungen aus der Theorie oder der Erfahrung. Wählen wir aber wie in den Versuchen  $T_1$  und  $P$  als unabhängige Variablen und beschränken unsere Aufmerksamkeit auf die Verdunstung im engeren Sinne, so interessirt uns  $T_2$  nicht, und es bleibt als Aufgabe die Darstellung zweier der Grössen  $T$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $u$ ,  $m$  als Functionen von  $T_1$  und  $P$ . Diese zu bestimmenden Functionen beziehen sich dann aber nicht allein auf den Fall, dass die Verdunstung zwischen parallelen Wänden stattfindet, sondern sie gelten für jeden Dampf, welcher von einem ebenen Flüssigkeitselement von der Temperatur  $T_1$  aufsteigt und auf dasselbe den Druck  $P$  ausübt. Denn wir können uns jede solche Verdunstung auch in der Weise vorgenommen denken, dass wir auf der Oberfläche von der Temperatur  $T_1$  einen Kolben ruhen lassen und diesen von einem bestimmten Augenblick an mit der Geschwindigkeit  $u$  von der Oberfläche entfernen; das Resultat dieses Versuches muss ein eindeutig durch  $T_1$  und  $u$  bestimmtes sein, ein mögliches Resultat aber ist uns durch die beiden soeben erwähnten Functionen gegeben, und dieses muss daher auch das einzig mögliche sein.

Hiernach sind die auf ein verdunstendes Oberflächenelement bezüglichen Grössen vollständig bestimmt durch zwei von ihnen, und es ist also die Voraussetzung, welche den Versuchen zu Grunde lag, gerechtfertigt, andererseits zeigen unsere Betrachtungen, dass diese Versuche, auch wenn sie erfolgreich gewesen wären, das Problem nicht erschöpft haben würden.

Für die in Rede stehenden Grössen können wir Grenzen aufstellen, wenn wir von je zwei Aussagen Gebrauch machen, deren Richtigkeit durch allgemeine Erfahrung mindestens äusserst wahrscheinlich gemacht wird. Es sind die folgenden: 1) Erniedrigen wir die Temperatur einer Flüssigkeitsoberfläche von mehreren, welche sich in demselben Raume befinden, während die Temperaturen der übrigen die ursprünglichen bleiben, so kann der mittlere Druck auf diese Oberflächen hierdurch nur abnehmen, nicht zunehmen; 2) der von einer verdunstenden Oberfläche aufsteigende Dampf ist gesättigt oder ungesättigt, jedenfalls nicht übersättigt. Denn derselbe erscheint stets völlig klar, was nicht der Fall sein könnte, wenn er Flüssigkeit im tropfbaren Zustande mit sich führte. Die erste Behauptung sagt aus, dass  $P < p_1$ , die zweite, dass  $d < d_p$ , wenn wir unter  $p_1$  den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur  $T_1$ , und unter  $d_p$  die Dichte des gesättigten Dampfes vom Drucke  $p$  verstehen. Nun ist  $m = \sqrt{gd(P-p)}$ , also ist  $m < \sqrt{gd_p(p_1-p)}$ . Die rechte Seite dieser Ungleichung aber wird Null für  $p = 0$  und für  $p = p_1$  und erreicht zwischen beiden Drucken einen grössten Werth, welchen also  $m$  für die Oberflächentemperatur  $T_1$  unter keinen Umständen überschreitet. Kann aber trotz hinlänglicher Wärmezufuhr die Verdunstung eine endliche Grenze nicht überschreiten, so kann der Hinderungsgrund nur in der Natur der Flüssigkeit liegen, und es muss dann nothwendigerweise jeder Flüssigkeit ein spec. Verdunstungsvermögen zukommen. Die Existenz eines solchen hat demnach denselben Grad von Wahrscheinlichkeit wie die beiden unserm Schlusse zu Grunde liegenden Voraussetzungen. Ich habe die aus obiger Gleichung folgende Grenze für  $m$  berechnet, indem ich für den Dampf das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz als gültig annahm und für die Beziehung



zwischen Druck und Temperatur des gesättigten Dampfes die folgende setzte:  $\log p = 10,59271 - 0,847 \log T - 3342/T$ , deren Zulässigkeit ich besonders nachweisen werde. Indem ich die erhaltenen Grössen  $m$  durch das spec. Gewicht des Quecksilbers dividirte, erhielt ich Werthe für die Höhe der Flüssigkeitsschicht, welche in der Zeiteinheit von einer Oberfläche von gegebener Temperatur höchstens abdunsten kann.

$T =$	100	110	120	130	140	150	160	170	180	°C.
$h <$	0,70	1,11	1,86	3,01	4,50	6,73	9,82	14,31	20,42	$\frac{\text{mm}}{\text{min}}$
$u <$	2110	2192	2294	2400	2522	2668	2823	2980	3145	$\frac{\text{mtr}}{\text{sec}}$
$P >$	0,046	0,07	0,09	0,14	0,20	0,27	0,38	0,53	0,71	mm
$d/d_1 >$	0,0034	32	30	28	26	24	22	20	18	
$h >$	0,08	0,13	0,21	0,32	0,47	0,65	0,88	1,21	1,67	$\frac{\text{mm}}{\text{min}}$
$u >$	7,5	7,4	7,3	7,1	6,9	6,8	6,6	6,5	6,3	$\frac{\text{mtr}}{\text{sec}}$
$(P-p)/p_1 >$	0,0034	32	30	28	26	24	22	20	18	

Diese Werthe sind, gerechnet in mm/minut. in der zweiten Zeile der eingeschobenen Tabelle angegeben, sie sind etwa zehnmal grösser, als die grössten Werthe, welche bei den entsprechenden Temperaturen beobachtet wurden. Letztere sind in der sechsten Zeile aufgeführt als untere Grenzen; untere Grenzen sind diese Werthe nicht für die Verdunstung allgemein, da ja dieselbe sehr wohl Null sein kann, sondern sie sind untere Grenzen für die grösstmögliche Verdunstungsgeschwindigkeit. Ebenfalls auf den Fall, dass die Verdunstung ihren grössten Werth erreicht hat, beziehen sich die übrigen in der Tabelle angegebenen Grenzen; die in Zeile 3, 4 und 5 angegebenen aber gelten auch wohl allgemein, da man annehmen kann, dass das Maximum von  $u$  und das Minimum von  $P$  und  $d$  gleichzeitig mit dem Maximum von  $m$  eintritt. Was die Ableitung dieser Grenzen anlangt, so hat man zunächst  $u = (P-p)/mg = m/d$ , da nun  $m > m_{\min}$ ,  $P-p < p_1$ ,  $d < d_1$  ist, so folgt  $p/m_{\min} > u > m_{\min}/d_1$ ; ferner ist  $P = p + m^2/d$ , also da  $m > m_{\min}$  und  $d < d_p$ , so folgt  $P > p + m_{\min}^2/d_p$ , der Ausdruck rechter Hand aber hat einen Minimalwerth, da er unendlich wird für  $p = 0$  und für  $p = \infty$ , dieser Minimalwerth ist der in der Tabelle gegebene. End-



lich ist  $d = m^2/(P - p)$  und  $P - p = m^2/d$ , also folgt sowohl  $d/d_1 > m_{\min}^2/d_1 p_1$  als auch  $(P - p)/p_1 > m_{\min}^2/d_1 p_1$ .

Um den Sinn der Tabelle klarer zu legen, führe ich an, dass dieselbe beispielsweise behauptet: Durch keine Mittel können wir bewirken, dass von einer Quecksilberoberfläche von  $100^\circ \text{C}$ . eine Schicht von mehr als 0,7 mm in der Minute abdunste, dass der Dampf mit einer grösseren Geschwindigkeit als 2110 m/sec von der Oberfläche ausströme, dass der Druck auf die Oberfläche kleiner als 4 bis 5 Hunderstel Millimeter werde, oder dass die Dichte des abströmenden Dampfes weniger als  $1/300$  der Dichte des gesättigten Dampfes betrage; auf der anderen Seite können wir jedenfalls bewirken, dass mehr als 0,08 mm/min abdunste, dass die Geschwindigkeit des Dampfes grösser als 7,3 m/sec werde, und dass der Druck des abziehenden Dampfes sich vom Druck des gesättigten Dampfes um mehr als  $1/300$  der Grösse des letzteren unterscheide.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass die Existenz einer begrenzten, jeder Flüssigkeit eigenthümlichen Verdunstungsgeschwindigkeit auch den Anschauungen der kinetischen Gastheorie entspricht, und dass man auch auf Grund dieser Anschauung eine ziemlich sichere obere Grenze für die genannte Geschwindigkeit aufstellen kann. Seien  $T$ ,  $p$  und  $d$  jetzt Temperatur, Druck und Dichte des gesättigten Dampfes, dann ist  $m = \sqrt{p d g / 2 \pi}$  diejenige Gewichtsmenge, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit einer den Dampf begrenzenden festen Oberfläche trifft. Nahezu die gleiche Menge aber wird in sehr dünnem Dampf auch die begrenzende Flüssigkeitsfläche treffen, da die Moleküle in ihrem mittleren Abstände von der Oberfläche dem Einfluss der letzteren entzogen sein werden. Da nun die Menge des gesättigten Dampfes weder zunimmt noch abnimmt, so können wir schliessen, dass die gleiche Menge von der Flüssigkeit in den Dampf ausgeworfen wird. Diese von der Flüssigkeit ausgebene Menge aber wird nahezu unabhängig sein von der eingenommenen, es tritt also Abnahme der Flüssigkeit, d. h. Verdunstung dadurch ein, dass dem Dampf aus irgend welchen Gründen eine kleinere Gewichtsmenge als die genannte zur

Flüssigkeit zurückkehrt und in dem extremen Falle, dass gar keine Molecüle der Flüssigkeit zurückgegeben werden, muss die letztere in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit die obige Menge verlieren. Diese Menge ist also eine obere Grenze der Verdunstungsgeschwindigkeit, dieselbe ist etwas enger als die früher ermittelte, für Quecksilber ergibt die Rechnung bei  $100^{\circ}$  diese Grenze zu 0,54 mm/min, während wir aus unseren früheren Voraussetzungen nur folgern konnten, dass die Verdunstungsgeschwindigkeit kleiner als 0,70 mm/min sein müsse. Aehnliche Schlüsse lassen sich auf die Energie anwenden, welche von einer verdunstenden Oberfläche höchstens ausgehen kann, es zeigt sich so, dass die Geschwindigkeit des abströmenden Dampfes niemals grösser sein kann, als die mittlere Moleculargeschwindigkeit des der Oberflächentemperatur entsprechenden gesättigten Dampfes, also beispielsweise für Quecksilber und eine Temperatur von  $100^{\circ}$  nicht grösser als 215 m/sec. Da endlich der Druck eines gesättigten Dampfes auf seine Flüssigkeit zur Hälfte herrührt aus dem Stoss der in die Flüssigkeit eintretenden, zur Hälfte aus dem Rückstoss der die Oberfläche verlassenden Molecüle, die Zahl und mittlere Geschwindigkeit der letzteren aber nahezu die ursprüngliche bleibt, so ist zu schliessen, dass der Druck auf eine verdunstende Oberfläche nicht wesentlich kleiner als die Hälfte des Sättigungsdruckes werden könne.

Weiter als bis zur Aufstellung von Grenzwerten lassen sich diese Ueberlegungen aber nicht benutzen, wenn man nicht Hypothesen von sehr zweifelhaftem Werth zu Hülfe nehmen will.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ.

## II. Ueber den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes; von H. Hertz.

Die folgenden Bestimmungen des Druckes, welchen der gesättigte Quecksilberdampf ausübt, wurden aus Anlass und im Verlauf der soeben beschriebenen Versuche über die Verdunstung angestellt. Bei der Berechnung der letzteren benutzte ich anfangs die von Regnault angegebenen Zahlen,



aber dieselben passten offenbar nicht in den Zusammenhang. Trug ich nämlich die Resultate der nach der zweiten Methode<sup>1)</sup> ausgeführten Versuche in der Weise auf, dass ich für eine bestimmte Temperatur der Oberfläche die in der Zeiteinheit abdunstenden Mengen als Abscissen, die zugehörigen Drucke als Ordinaten nahm, so erhielt ich Punktreihen, welche geraden Linien sehr nahe lagen, verlängerte ich nun diese Geraden nur sehr wenig über das beobachtete Intervall hinaus, so fand ich diejenigen Drucke, welche der Verdunstung Null entsprachen, und also die Sättigungsdrucke darstellen mussten. Die so gefundenen Zahlen waren sämmtlich kleiner als die Regnault'schen. Dass die Erklärung dieses Umstandes in Fehlern der letzteren zu suchen sei, wurde mir wahrscheinlich durch die Versuche Hrn. Hagen's<sup>2)</sup>, die Werthe selbst aber, welche derselbe gefunden, lagen ebenfalls abseits der erwähnten Geraden. Hr. Hagen vermuthete selber, dass seine Werthe für Temperaturen über 100°, um welche Temperaturen es sich vorzüglich handelte, zu klein seien, so war ich auf eigene Bestimmungen angewiesen.

Für diese Bestimmungen wurde zunächst im Anschluss an die Verdunstungsversuche das U-förmige Manometer benutzt, welches aus dem in Figur 2 dargestellten Verdunstungsgefäss entsteht, wenn die Vorlage und das Verbindungsrohr fortgelassen, und dadurch die Verdunstung aufgehoben wird. Aus beiden Schenkeln des Gefässes war durch die vereinte Wirkung des Auskochens und der Quecksilberpumpe alle Luft entfernt. Die Temperatur des erhitzten Schenkels ergab das inmitten des Quecksilbers befindliche Thermometer, durch Calibrirung desselben und Umrechnung wurde dieselbe auf die Angaben des Luftthermometers reducirt. Die Bestimmung des Drucks setzte sich zusammen aus der directen Ablesung des Niveauunterschiedes in beiden Schenkeln und der Ermittlung einer Correction von beträchtlicher Grösse. Der hauptsächlichste Theil der letzteren rührte her von der Ausdehnung des Quecksilbers durch die Temperatur,

1) Siehe p. 183.

2) Siehe Wied. Ann. 16. p. 610. 1882.



dieser Theil wurde berechnet, indem auf die durch das Wärmeleitungsgesetz bedingte Temperaturvertheilung in dem Verbindungsrohr beider Schenkel Rücksicht genommen wurde, und die zur Erkenntniss dieser Vertheilung nothwendigen Constanten durch besondere Versuche ermittelt wurden. Ein kleinerer Theil der Correction hatte seinen Ursprung in der verschiedenen Grösse der Capillardepression in den beiden Schenkeln, diesen Theil glaubte ich als gleich für alle vorkommenden Temperaturen ansehen zu können, und wurde derselbe daher einfach durch den Niveauunterschied bei gleicher Temperatur der Schenkel gemessen. Von den nach dieser Methode gefundenen Drucken sind nur diejenigen, welche sich auf Temperaturen über  $150^{\circ}$  bezogen, für die schliessliche Rechnung beibehalten worden, diese wurden zu drei Mittelwerthen zusammengezogen, welche in die gleich folgende Tabelle aufgenommen und durch einen Asteriscus kenntlich gemacht sind. Die Beobachtungen unter  $150^{\circ}$  wurden verworfen aus dem Grunde, weil hier die Correctionen viel grösser als die zu beobachtenden Grössen waren, und daher die Resultate unsicher wurden. Beispielsweise wurde bei  $137,4^{\circ}$  der Druck zu 1,91 mm gefunden, aber dieser Werth setzt sich zusammen aus einer Correction von + 2,49 mm und einer Beobachtung von - 0,58 mm. Nimmt man Rücksicht auf diese ungünstigen Verhältnisse, so stimmten die verworfenen Beobachtungen hinreichend mit den später als richtig anzugebenden Werthen, sie wichen nie mehr als 0,2—0,3 mm von denselben ab und lagen zwischen jenen und den Regnault'schen, derart aber, dass sie vom letzteren doppelt bis dreimal so weit als von ersteren abstanden.

Für die Bestimmung der kleineren Drucke wurde die folgende weit geeignetere Methode verwendet. Die offenen Schenkel zweier Manometer *A* und *B* (Fig. 4) communiciren mit einander, dieselben enthalten Luft von geringem Drucke, etwa von 10 bis 20 mm; die geschlossenen Schenkel sind völlig luftfrei. Das eine der Manometer *A* wurde im Wasserbade auf Zimmertemperatur gehalten, das andere *B* in einem Heizkasten von dickem Gusseisen im Paraffinbade erhitzt, jedoch nur so weit, dass das Quecksilberniveau des ge-

geschlossenen Schenkels nicht unter das des offenen sank. Dann war also der Druck des Quecksilberdampfes kleiner als der jedesmalige Druck der Luft im offenen Schenkel, eine Verdunstung, ausser durch Diffusion, konnte nicht stattfinden, es war also auch der Druck in den offenen Schenkeln beider Manometer gleich, und die Differenz der auf Quecksilber von 0° reducirten Ablesungen der beiden Manometer gab die Differenz des Sättigungsdruckes für die Temperatur des heissen und des kalten Manometers. Der Druck des Quecksilberdampfes in letzterem aber kann nach den Resultaten dieser Untersuchung gleich Null gesetzt werden. Die Temperatur des Bades wurde an einem sehr guten Geissler'schen Thermometer abgelesen, welches ich zur Reduction seiner Angaben direct mit einem Jolly'schen Luftthermometer verglich. Die Niveauunterschiede wurden mittelst des Ocularschraubenmikrometers des zum Kathetometer gehörigen Mikroskops gemessen. Ich bemerke noch, dass die lichte

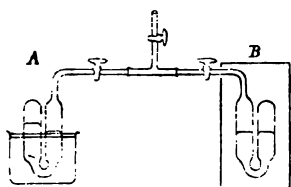


Fig. 4.

Weite der Manometerrohre 20 mm betrug, dass die Einstellung auf das wahre Niveau durch hinter den Rohren angebrachte Drahtgitter erleichtert wurde, deren Drähte unter 45° gegen den Horizont geneigt waren, dass der Druck der Luft in den offenen Schenkeln variirt wurde, endlich, dass ich mich von der

Abwesenheit der Luft in den geschlossenen Schenkeln nach jeder Erhitzung von neuem überzeugete, indem ich unter dem Einflusse äusserer electrischer Spannungen Entladungen in denselben erzeugte; die Röhren zeigten dann das grüne Phosphoreszenzlicht und nur dieses, wonach der Druck der Luft in ihnen nicht über ein bis zwei Hundertstel Millimeter betragen konnte. Das Resultat der Versuche war das folgende: Bis zu 50° konnte ich keinen Druck wahrnehmen, welcher ausserhalb der Unsicherheit einer Einzelbestimmung (0,02 mm) lag, bei 60° erhielt ich etwa 0,03, bei 70° 0,05, bei 80° 0,09 mm Druck, von hier ab wurden die Fehler

klein gegen die ganzen Werthe, von 120 bis 130° ab konnten überhaupt die beobachteten Drucke als richtig angesehen werden, da ihre Fehler verschwanden gegen diejenigen, welche aus der Temperaturbestimmung resultirten. Es wurden dann Gruppen von acht bis zwölf nahegelegenen Einzelbeobachtungen zusammengefasst, indem einfach der mittleren Temperatur der mittlere Druck zugeordnet wurde; die sechs so gewonnenen Hauptwerthe, zusammen mit den drei nach der ersten Methode bestimmten, sind durch die ersten beiden Columnen der folgenden Tabelle wiedergegeben. Der Inhalt dieser Columnen bildet die Unterlage der Rechnung.

$t$	$p$	$\Delta p$	$\Delta t$	$t$	$p$	$\Delta p$	$\Delta t$
89,4	0,16	0,00	0,0	*184,7	11,04	+0,15	+0,4
117,0	0,71	+0,04	+1,1	190,4	12,89	-0,37	-0,8
154,2	3,49	+0,01	+0,1	203,0	20,35	+0,23	+0,3
*165,8	5,52	+0,04	+0,2	*206,9	22,58	-0,20	-0,3
177,4	8,20	-0,22	-0,7				

Was nun die Berechnung dieser Versuche anlangt, so habe ich versucht, auf dieselben eine zu gleichem Zwecke noch nicht benutzte Formel<sup>1)</sup> anzuwenden, welche theoretische Berechtigung besitzt und richtig sein muss mit derselben Annäherung, mit welcher der gesättigte Dampf dem für

1) Eine analoge und auf Grund wesentlich gleicher Schlüsse abgeleitete Formel ist indessen von Hrn. Koláček (Wied. Ann. 15. p. 38. 1882) benutzt worden, um den Druck des vom Sättigungszustande entfernten Wasserdampfes auf Salzlösungen darzustellen. In jenem Falle ist die theoretische Berechtigung der Formel sogar weit grösser als in dem unserigen, in welchem die Anwendbarkeit derselben erst durch die Vergleichung mit der Erfahrung erwiesen wird. Zu der Arbeit des Hrn. Koláček möchte ich mir die Anmerkung erlauben, dass alle experimentellen Daten vorhanden sind, um mittelst obiger Formel die Spannkraft des Dampfes über dem Eise und über überkältetem Wasser bis zum absoluten Nullpunkt zu verfolgen, die Berechtigung einer solchen Anwendung wird dargethan durch den (zu führenden) Nachweis, dass die erhaltene Formel die Spannkraft des Dampfes in einem beträchtlichen Intervall oberhalb 0° mit guter Annäherung wiedergibt. Erweist sich nämlich die Formel als zulässig innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles, so wird sie auch zulässig sein für alle Temperaturen unterhalb dieses Intervalles, da ein gesättigter Dampf mit abnehmender Temperatur sich dem vollkommenen Gaszustand mehr und mehr nähert.



den sehr verdünnten Dampf gültigen Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetz gehorcht. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit dieses Gesetzes besitzt der Dampf eine constante specifische Wärme bei constantem Volumen, es sei dieselbe  $c$ , es sei ferner  $s$  die specifische Wärme der Flüssigkeit und  $\varrho_T$  die innere Verdampfungswärme für die absolute Temperatur  $T$ . Dann ist unter der gemachten Voraussetzung nothwendigerweise  $\varrho_T = \text{constans} - (s - c) T$ . Man beweist diese Behauptung, indem man sich eine Flüssigkeitsmenge von der Temperatur  $T$  auf eine beliebig andere Temperatur gebracht, hier ohne äussere Arbeit in Dampf verwandelt, den Dampf, immer ohne äussere Arbeit, auf die Temperatur  $T$  zurückgebracht und niedergeschlagen denkt, die Flüssigkeit kann bei diesem Process Wärme weder aufgenommen noch abgegeben haben. Andererseits hat man nach den Sätzen der mechanischen Wärmetheorie  $\varrho_T = Au(T dp/dT - p)$ , worin  $p$  den Druck des gesättigten Dampfes bezeichnet, und unter  $u$  das specifische Volumen desselben verstanden, also  $u = RT/p$  gesetzt werden kann. Eliminirt man aus den drei angegebenen Gleichungen  $\varrho_T$  und  $u$ , so erhält man eine Differentialgleichung für die Curve der Dampfspannung, die das folgende Integral ergibt:

$$p = k_1 T^{1 - \frac{s-c}{AR}} e^{-\frac{k_2}{T}}.$$

Für Quecksilber ist  $s$  bekannt. Aus eigenen Versuchen und einer Angabe Regnault's findet Hr. Winkelmann <sup>1)</sup> eine kleine Abnahme dieser Grösse für wachsende Temperaturen und als Mittelwerth zwischen 0 und 100°  $s = 0,0330$ . Versuche, welche Hr. Dr. Ronkar aus Lüttich im hiesigen physikalischen Institut angestellt hat, haben demselben gezeigt, dass die Aenderung zwischen -20° und +200° jedenfalls ausserordentlich klein ist und haben im Mittel  $s = 0,0332$  ergeben; diesen Werth führe ich in die Rechnung ein. Die Grösse  $c$  ist dadurch bestimmt, dass nach den Resultaten Kundt's und Warburg's das Verhältniss der specifischen Wärmen für Quecksilberdampf  $= \frac{5}{3}$  ist, und wird gleich 0,0149 gefunden. Hieraus ergibt sich der Exponent von  $T$

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 152. 1876.

zu  $-0,847$ . Die beiden übrigen Constanten sind aus den Beobachtungen zu bestimmen, es genügen hierzu zwei derselben; wählt man etwa die Beobachtung bei  $206^\circ$  der ersten Reihe und die bei  $154^\circ$  der zweiten, so erhält man schon eine Formel, die sämtliche Beobachtungen hinreichend wiedergibt. Die so bestimmten Constanten sind durch eine Ausgleichsrechnung zu verbessern; dabei ist es rationell, die Drucke als richtig beobachtet anzunehmen und also die Summe der Quadrate der Temperaturfehler zu einem Minimum zu machen; auf diesem Wege habe ich gefunden:

$$\log k_1 = 10,59271, \quad \log k_2 = 3,88623.$$

Führt man diese Constanten in die Formel ein und gibt derselben eine für die Rechnung bequemere Gestalt, so wird dieselbe:

$$\log p = 10,59271 - 0,847 \log T - 3342/T.$$

Um die Vergleichung der mittelst dieser Formel berechneten Werthe mit den Beobachtungen zu ermöglichen, sind obiger Tabelle die dritte und vierte Columnne zugefügt, die dritte gibt die Fehler, welche in den Druckmessungen stattgefunden haben müssen, wenn die Temperaturen richtig beobachtet sind, die vierte die Fehler, welche man den Temperaturmessungen zumuthen muss, wenn man die Drucke als richtig beobachtet ansehen will. Es zeigt sich, dass die Formel die Beobachtungen vollständig wiedergibt, wenn man eine mittlere Unsicherheit von  $0,02$  mm in den Druckmessungen und von  $0,6^\circ$  in den Temperaturmessungen zugibt; dass solche Unsicherheiten zugegeben werden müssen, zeigt die Anordnung der Abweichungen. Die Messungen, welche unterhalb  $89^\circ$  vorgenommen wurden, zeigen sich, so weit ein Vergleich möglich ist, vollständig im Einklang mit der Formel. Mit Hülfe der letzteren ist dann die folgende Tabelle berechnet, welche zwischen  $0$  und  $220^\circ$  den Druck des Dampfes für alle vollen  $10$  Grade gibt:

$t$	$p$	$t$	$p$	$t$	$p$	$t$	$p$
$0^\circ$	0,00019	$60^\circ$	0,026	$120^\circ$	0,779	$180^\circ$	9,23
10	0,00050	70	0,050	130	1,24	190	13,07
20	0,0013	80	0,093	140	1,93	200	18,25
30	0,0029	90	0,165	150	2,93	210	25,12
40	0,0063	100	0,285	160	4,38	220	34,90
50	0,013	110	0,478	170	6,41		

Zu bemerken ist noch, dass  $p = 0$  wird für  $t = -273^\circ$ , sowie dass die Formel für die innere latente Wärme des Dampfes den Werth  $q_r = 76.15 - 0.0183 T$  ergibt. Die oben mitgetheilten Zahlen weichen nicht unbedeutend ab, sowohl von den Regnault'schen als von den Hagen'schen, sie sind durchweg kleiner als die Regnault'schen, nähern sich denselben aber mit wachsender Temperatur und fallen nahe bei  $220^\circ$  mit denselben zusammen, sie sind hinwieder grösser als die Hagen'schen oberhalb  $80^\circ$ , stimmen übrigens zwischen  $80$  und  $100^\circ$  nahe mit denselben zusammen und sind kleiner als jene unterhalb  $80^\circ$ .

Das Hauptinteresse knüpft sich an den Druck des Dampfes bei gewöhnlicher Lufttemperatur. Nach den Ergebnissen unserer Untersuchung beträgt derselbe weniger als ein Tausendstel Millimeter.<sup>1)</sup> Eine Correction wegen dieses Druckes an Barometer- und Manometerablesungen wäre also nicht anzubringen. Die Kleinheit des in Rede stehenden Druckes und nicht eine besondere Eigenschaft des Quecksilbers dürfte auch der Grund für den verschwindenden Einfluss sein, welchen der stets vorhandene Quecksilberdampf auf die Entladungserscheinungen in Geissler'schen Röhren ausübt.

Phys. Inst. d. Univ. Berlin.

1) Allerdings ist dieser Werth nur berechnet, während beide früheren Beobachter bei Lufttemperatur Beobachtungen angestellt und übereinstimmend einen Druck von einigen Hundertstel Millimetern wahrzunehmen geglaubt haben. Indessen erscheint die verwandte Formel hinreichend begründet und auf die einzige in ihr enthaltene Hypothese hinreichend geprüft, um es mit der schwierigen und Täuschungen ausgesetzten Beobachtung so kleiner Grössen aufnehmen zu können. Hinzu kommt, dass ich selber bis zu  $50^\circ$  keinen merklichen Druck auffinden konnte, während 0,10 mm, wie Regnault, oder selbst 0,04 mm, wie Hagen angibt, der Beobachtung nicht hätten entgehen können.



### III. Ueber die Diffusion der Gase; von K. Waitz.

(Hierzu Taf. II Fig. 1—5.)

Für die kinetische Gastheorie ist die Untersuchung der freien Diffusion kaum weniger wichtig als die Beobachtung der inneren Reibung der Gase, während aber diese Frage sehr eingehend studirt worden ist, liegen über jene nur wenige Arbeiten vor. Loschmidt<sup>1)</sup> war der erste, der genaue Versuche über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände anstellte und die Diffusionscoefficienten für viele Gasarten bestimmte, ihm folgten Wretschko<sup>2)</sup> und Benigar<sup>3)</sup>, und in neuester Zeit hat von Obermayer<sup>4)</sup> die Abhängigkeit der Diffusionscoefficienten von der Temperatur zu bestimmen gesucht. Die von allen genannten Autoren angewandte Methode war kurz folgende: Die zwei Hälften eines oben und unten geschlossenen, vertical gestellten Rohres konnten durch einen Schieber oder Hahn voneinander abgeschlossen werden, jede der Rohrhälften wurde mit einem Gase gefüllt, der Schieber weggezogen und nach einer beobachteten Zeit wieder vorgeschoben. Die chemische Untersuchung des Gasgemisches in den zwei Rohrhälften ergab die Zusammensetzung des Gemisches und daraus den Diffusionscoefficienten der einzelnen Gase. Es leuchtet ein, dass das Verfahren nur einen mittleren Werth des gesuchten Coefficienten liefern konnte. Deshalb dürfte es nicht uninteressant sein, zu untersuchen, ob sich nicht die stetige Aenderung in der Zusammensetzung eines Gasgemisches an einer und derselben Stelle des Diffusionsgefäßes verfolgen und sich so bestimmen lasse, ob, eventuell wie, sich der Diffusionscoefficient an der betreffenden Stelle ändere. Besonders wünschenswerth erschien es aber, den Coefficienten ohne Störung des Diffusionsvorganges an verschiedenen

1) Loschmidt, Wien. Ber. **61.** p. 367. 1870; **62.** p. 468. 1870.

2) Wretschko, Wien. Ber. **62.** p. 575. 1870.

3) Benigar, Wien. Ber. **62.** p. 687. 1870.

4) v. Obermayer, Wien. Ber. **81.** p. 1102. 1880.

Stellen des Gefässes zu bestimmen, da solche Versuche ein weiteres Kriterium für die Anwendbarkeit der Maxwell'schen Hypothese abgeben konnten, nach der die Gasmolekeln einander mit einer Kraft abstossen sollen, welche umgekehrt proportional der fünften Potenz ihrer Entfernung wirkt. Boltzmann<sup>1)</sup> hat nämlich hervorgehoben, dass nach dieser Hypothese der Diffusionscoefficient constant sein muss, während andere Wirkungsgesetze für die Kräfte, welche die Gasmolekeln aufeinander ausüben, dies nicht immer verlangen; so ist z. B. nach der von O. E. Meyer<sup>2)</sup> gegebenen Formel der Diffusionscoefficient von dem augenblicklichen Mischungsverhältniss der zwei Gase abhängig und ändert sich also mit dem Ort im Diffusionsgefäss. Schon Maxwell<sup>3)</sup> selbst hat übrigens bei der Berechnung von Graham's Beobachtungen bemerkt, dass Diffusionsversuche, die zehn Stunden dauerten, alle kleinere Werthe des Diffusionscoefficienten lieferten, als solche, die nur vier Stunden währten. Die nachstehenden Beobachtungen werden in der That eine Abnahme des Coefficienten mit der Zeit bis zu einem Grenzwert zeigen, und es wird sich ferner ergeben, dass der Coefficient auch verschiedene Werthe erhält, wenn man zu seiner Berechnung Beobachtungen verwendet, die an verschiedenen Stellen des Diffusionsgefässes angestellt sind.

#### Methode.

Wollte man die Diffusion der Gase in dem Gefäss nicht stören und doch in einem bestimmten Querschnitt desselben die Aenderung des Mischungsverhältnisses verfolgen, so lag es nahe, zu dieser Bestimmung optische Hilfsmittel zu verwenden, wie das bei der Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten schon öfters geschehen ist. Gegen die Anwendung von optischen Methoden bei der Untersuchung der Diffusion der Flüssigkeiten sind aber in neuerer Zeit von Stefan<sup>4)</sup> be-

1) Boltzmann, Wien. Ber. **66**. p. 325. 1872.

2) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 173 und 331. Breslau 1877.

3) Maxwell, Phil. Mag. (4) **35**. p. 199. 1868.

4) Stefan, Wien. Ber. **78**. p. 957. 1878.



gründete Einwendungen erhoben worden, die auf der von früheren Beobachtern übersehenen Thatsache beruhen, dass ein horizontaler Lichtstrahl, der auf eine von einer verticalen Wand begrenzte Flüssigkeit fällt, sich in dieser nicht mehr in horizontaler Richtung fortpflanzt, wenn die Flüssigkeit im Zustand der Diffusion, also im Zustand einer von unten nach oben continuirlich abnehmenden Dichte sich befindet. Die Ablenkung, welche ein solcher Lichtstrahl im Diffusionsgefäß von seiner ursprünglichen Richtung erleidet, hat Stefan direct durch Versuche für tropfbare Flüssigkeiten nachgewiesen und zugleich beobachtet, dass Gegenstände, die er mit einem Fernrohr durch die diffundirenden Flüssigkeiten hindurch betrachtete, im Verlauf der Diffusion undeutlich wurden, und es nöthig war, das Fernrohr weiter heraus- oder hineinzuschieben, um die Objecte wieder scharf zu sehen. Bei ähnlichen Versuchen nun, wie sie Stefan angestellt hat, war jene Ablenkung für die so sehr viel schwächer als tropfbare Flüssigkeiten brechenden Gase gar nicht, und das Undeutlichwerden nur dann zu beobachten, wenn die Mischung der zwei Gase durch einen kleinen Ueberdruck auf der Seite des einen begünstigt, in stürmischer Weise stattfand, nicht aber, wenn wie bei den folgenden Versuchen die Diffusion vergleichsweise langsam und ruhig geschah. Deshalb darf wohl das nachstehende Beobachtungsverfahren als frei von den Bedenken angesehen werden, die von Stefan gegenüber anderen optischen Methoden und für tropfbare Flüssigkeiten erhoben worden sind.

Es wurden zu unserer Untersuchung die Interferenzerscheinungen an dicken Glasplatten benutzt, die Jamin in seinem Interferenzialrefractor verwendet, und deren wesentliche Eigenschaften Ketteler<sup>1)</sup> entwickelt hat.

Fällt von der Lichtquelle  $L$  (Fig 1) ein Strahl  $Lb$  auf die erste der zwei Glasplatten, so wird er, wenn wir stets nur die Theile berücksichtigen, deren Intensität am grössten ist, in die zwei Strahlen  $bc$  und  $bd$  zerlegt. Der eine von diesen durchläuft den Weg  $bcef$ , der andere den im allge-

1) Ketteler, Beobachtungen über die Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.



meinen verschiedenen langen Weg  $bdgf$ ; beide Strahlen kommen zur Interferenz und geben mit anderen ähnlichen ein System von Interferenzstreifen, das leicht zu beobachten ist. Die Phasendifferenz der zwei genannten Strahlen hängt von der Dicke, der Neigung, dem Brechungsexponenten der Platten und von dem Einfallswinkel des Strahles  $Lb$  ab. Ebenso aber wie durch Aenderung der bezeichneten Grössen kann die Phasendifferenz für die zwei Strahlen dadurch verändert werden, dass man zwischen  $bd$  ein anderes Medium bringt als zwischen  $ef$ . Lässt man z. B. den einen der zwei Strahlen durch das Gefäss gehen, in dem die Diffusion der Gase stattfinden soll, während der andere durch eine Röhre tritt, in der Gas von unveränderter Zusammensetzung sich befindet, so wird bei stattfindender Mischung der Gase in dem Diffusionsgefäss die Phasendifferenz der interferirenden Strahlen continuirlich geändert, die Interferenzstreifen werden sich in Bewegung zu setzen beginnen, und die Zahl derselben, welche man in bestimmter Zeit durch das Gesichtsfeld gehen sieht, kann ein Maass für die Aenderung in der Zusammensetzung des Gasgemisches abgeben. Wird vor Beginn des Versuchs das Diffusionsgefäss, von der Länge  $L_1$ , und die Vergleichsröhre, von der Länge  $L_2$ , mit demselben Gase gefüllt, dessen Brechungsexponent für die angewandte Lichtart  $n_1$  sei, so werden die zwei Strahlenbündel beim Durchlaufen der Wege  $L_1$  und  $L_2$  einen Gangunterschied  $\delta_1$  erhalten:

$$\delta_1 = L_2 n_1 - L_1 n_1.$$

Aendert sich dann allmählich das Brechungsverhältniss im Diffusionsgefäss auf  $n$ , so wird der Gangunterschied der zwei Strahlenbündel nun sein:

$$\delta = L_2 n_1 - L_1 n,$$

folglich:

$$\delta - \delta_1 = L_1 (n_1 - n),$$

und ist  $\lambda$  die Wellenlänge unserer Lichtart für den leeren Raum,  $A$  die Anzahl der durch das Gesichtsfeld gegangenen Interferenzstreifen, so wird:

$$\delta - \delta_1 = A\lambda,$$

folglich:

$$(1) \quad \frac{A\lambda}{L_1} = n_1 - n,$$

und analog bei Aenderung von  $n_1$  auf  $n_0$  und  $A$  auf  $A_0$ :

$$(2) \quad \frac{A_0 \lambda}{L_1} = n_1 - n_0.$$

Diese Gleichungen behalten auch noch Gültigkeit, wenn man in die Vergleichsröhre ein anderes Gas von constant bleibender Zusammensetzung bringt als in das Diffusionsgefäss. Dann erhalten  $\delta_1$  und  $\delta$  andere Werthe, aber ihre Differenz bleibt dieselbe. Zur Controle wurde bei den folgenden Versuchen manchmal das Vergleichsrohr mit anderen Gasen als das Hauptgefäss gefüllt, es änderte sich dann in der That das Resultat nicht.

Für ein Gemenge von Gasen, die chemisch nicht aufeinander wirken, gilt nun bei constantem Druck und Temperatur der Satz:

$$\frac{(n-1)g}{\delta} = \frac{(n_0-1)g_0}{\delta_0} + \frac{(n_1-1)g_1}{\delta_1} + \dots$$

wo  $n$ ,  $g$ ,  $\delta$  Brechungsexponent, Gewicht und Dichtigkeit der Mischung, und dieselben Buchstaben mit Indices die gleichnamigen Grössen für die einzelnen Bestandtheile bezeichnen. Betrachten wir speciell die Mischung von zwei Gasen, die unter constantem Druck und bei constanter Temperatur vor sich geht, und deren eines (dem der Index 1 zugehört) anfänglich allein in dem Mischungsgefäss vorhanden war, und beziehen wir die letzte Gleichung auf den Querschnitt unseres Diffusionsgefässes, durch den das eine der zwei interferirenden Strahlenbündel tritt, so erhalten wir:

$$(n-1)Z = (n_0-1)Z_0 + (n_1-1)Z_1,$$

wo  $Z$  die Anzahl aller in dem Querschnitt befindlichen Gas-theilchen,  $Z_1$  und  $Z_0$  die Zahl der Theilchen erster und zweiter Art bezeichnet. Setzen wir  $x$  statt  $Z_1$ , so ist:

$$Z_0 = Z - x,$$

$$\text{folglich:} \quad n-1 = (n_0-1)\frac{Z-x}{Z} + (n_1-1)\frac{x}{Z},$$

$$\text{oder:} \quad \frac{x}{Z} = \frac{n-n_0}{n_1-n_0},$$

und führen wir hier die Werthe von  $n$  und  $n_1 - n_0$  aus (1) und (2) ein, folglich:

$$(3) \quad \frac{x}{Z} = \frac{A_0 - A}{A}.$$

d. h. die Zahl der in dem betrachteten Querschnitt noch enthaltenen Theilchen erster Art ist, als Bruchtheil der Gesamtzahl aller in dem Querschnitt befindlichen Theilchen, durch Gleichung (3) gegeben.

$A_0$  bezeichnet hier die Anzahl der Interferenzstreifen, die durch das Gesichtsfeld passiren, wenn das erste Gas allmählich durch das zweite ersetzt wird. Da während der Versuche der Gesamtdruck in dem Diffusionsgefäss sich nicht änderte, kann man in 3) statt  $x/Z$  auch  $p/p_0$  setzen, wo  $p_0$  der in dem Gefäss herrschende Gesamtdruck und  $p$  der Partialdruck des anfänglich allein in dem Gefäss vorhandenen Gases zu der Zeit ist, zu welcher  $A$  Interferenzstreifen durch das Gesichtsfeld gegangen sind. Es ist somit:

$$(4) \quad \frac{p}{p_0} = \frac{A_0 - A}{A_0}.$$

#### Apparat und Einstellung.

Um die auseinandergesetzte Methode anwenden zu können, mussten dem Gefäss, in dem sich die Gase mischen sollten, erhebliche Dimensionen gegeben werden. Denn nach Gleichung (2) ist die Anzahl der Interferenzstreifen, die überhaupt während des ganzen Diffusionsvorganges durch das Gesichtsfeld passiren, der Länge des Gefässes proportional, und unter gleichen Umständen wird die Empfindlichkeit des Verfahrens und die Genauigkeit der Beobachtungen mit  $A_0$  zunehmen. Allzuweit getriebene Vergrößerung des Diffusionsgefässes aber würde die Versuche zu sehr dem Einfluss der kaum ganz zu vermeidenden Strömungen in der Gasmasse ausgesetzt haben. Ebenso wie demnach die eine Horizontaldimension sollte auch die Verticaldimension des Gefässes beträchtlich sein, denn es lag im Plane der Untersuchung, in verschiedenen Querschnitten die Zusammensetzung des Gasgemisches während der Diffusion zu beobachten. Weil es bei der so gebotenen Ausdehnung von etwa  $1\frac{1}{2}$  m in den zwei angegebenen Richtungen sehr schwer gewesen wäre, ein Gefäss herzustellen, dessen zwei Hälften durch einen gasdichten Schieber



oder dergl. voneinander abgesperrt und nach Wegziehen des Schiebers in Verbindung gesetzt werden konnten, ohne dass in der Wand des Gefässes eine für Gase durchlässige Oeffnung bliebe, so musste die ursprüngliche Absicht, gleiche Volumina zweier Gase ineinander diffundiren zu lassen, ganz aufgegeben werden. Man beschränkte sich deshalb darauf, die Diffusion eines von Luft verschiedenen Gases gegen diese zu untersuchen, indem man ein mit dem Gase gefülltes Gefäss öffnete und seinen Inhalt sich mit der umgebenden Luft mischen liess. Einen erheblichen Vortheil bot diese Anordnung dar, bei ihr fand natürlich die Diffusion sehr viel schneller statt als bei Anwendung kleiner fest begrenzter Gasvolumina, und die Versuche, die man jetzt nach längstens  $1\frac{1}{2}$  Stunde abbrechen konnte, waren dadurch sehr viel unabhängiger von allmählichen Temperaturänderungen des Beobachtungslocals, als es bei langsamerer Gasmischung der Fall gewesen wäre.

Das Diffusionsgefäss bestand hiernach aus einem rechteckigen oben offenen Kasten (Fig. 2) von ca. 0,6 mm starkem Eisenblech, der im Mittel eine Tiefe von 50,3 cm, eine Länge von 50,3 cm und eine Breite von 7,1 cm hatte. Auf die eine breite Aussenseite des Kastens waren drei rechteckige, vorn und hinten offene Röhren (1, 2, 3 in der Fig.) von Eisenblech aufgelöthet, die möglichst gleiche Länge mit dem Kasten hatten. Neben den Oeffnungen dieser Röhren waren auf den schmalen verticalen Seiten in die Kastenwand Fenster eingeschnitten, die nebst den Mündungen der drei Röhren durch planparallele Glasplatten luftdicht verschlossen wurden. Die Höhe, resp. Breite der Fenster und ebenso des rechteckigen Querschnittes der drei Röhren betrug etwa 2 cm, resp. 3 cm, und der Abstand der Mitten der drei Fensterpaare von der oberen Mündung des Kastens war ungefähr 10 cm, 20 cm und 35 cm. Auf jede der Röhren waren zwei gut schliessende Messinghähne aufgesetzt, durch die man Gas aus- und eintreten lassen konnte; auch am Boden des Kastens war ein solcher Hahn angebracht. Um die obere Mündung des Kastens lief eine Gallerie von etwa 2 cm Breite und Tiefe, die theilweise mit Quecksilber gefüllt war; in das

Quecksilber tauchten die umgebogenen, an den Kanten fest zusammengenieteten Ränder eines starken kupfernen Deckels (wie es Fig. 3 im Querschnitt darstellt), der, an den Rändern amalgamirt, bei nicht zu grossem Ueberdruck (und ein solcher fand überhaupt bei den Versuchen nicht statt) den Kasten luftdicht nach oben abschloss und in seiner Mitte einen aufgelötheten Messinghahn trug. Der ganze Kasten ruhte auf zwei starken, etwa 1 m langen Holzleisten, die (in der Figur weggelassen) unter den langen Seiten der Galerie, mit ihr festverbunden, herliefen, und deren Enden angeschraubt waren an die Wände eines starken, weiten, den Eisenblechkasten ganz umgebenden, oben offenen Holzkastens, welcher letzterer wieder, von zwei Holzleisten getragen auf festen Tischen lag. Dieser Holzkasten sollte ursprünglich Wasser aufnehmen, um in dem Diffusionsgefäss die Temperatur constant zu erhalten; da aber die Temperatur des Wassers nie ganz dieselbe war wie die der äusseren in das Gefäss diffundirenden Luft, so musste dies Vorhaben aufgegeben werden. Trotzdem wurde der Holzkasten beibehalten, da sich in ihm verhältnissmässig bequem das Diffusionsgefäss feststellen und verschieben liess. Natürlich hatte diese Holzumhüllung, z. B. den Fenstern des Eisenblechkastens gegenüber, die für die Beobachtungen nöthigen Ausschnitte.

Die Interferenzplatten waren aus der Werkstätte von Steinheil in München, 3 cm dick, 6 cm lang, 4 cm hoch und von vorzüglicher Güte. Jede von ihnen war in ein kleines Stativ eingesetzt, das auf drei Fusschrauben ruhte und sich um eine verticale Axe drehen liess, sodass den Platten jede beliebige Stellung gegeben werden konnte. An dem einen Stativ befand sich noch eine Mikrometerschraube, die ganz kleine Drehungen um die verticale Axe auszuführen erlaubte. Die Interferenzstreifen wurden durch ein kleines, etwa achtmal vergrösserndes Fernrohr beobachtet, das mit einem Fadenkreuz versehen war. Bei vielen Versuchen wurde zwischen die zweite Glasplatte und das Fernrohr eine die Erscheinung vergrössernde Linse eingeschaltet.

Als Lichtquelle diente ein Bunsenbrenner, in dessen Flamme kleine Platintrichter mit geschmolzenem Kochsalz

geschoben wurden, sodass während zweier Stunden ein ruhiges, intensives Natriumlicht hergestellt war, an dem nichts geändert zu werden brauchte. Gegen die Strahlen der Flamme wurden alle Apparate mit Holz und Pappschirmen geschützt, nur zwischen die erste Glasplatte und die Flamme war ein Wasserschirm von etwa 5 cm Dicke gesetzt. Der Abstand des Brenners von den Glasplatten und dem Diffusionsgefäß betrug  $1\frac{1}{2}$  bis 2 m. Die zwei Interferenzplatten waren ungefähr  $1\frac{1}{2}$  m voneinander entfernt, und der Beobachter am Fernrohr sass in 3 m Abstand von dem Kasten. Um den Deckel des Kastens abheben zu können, während der Beobachter durch das Fernrohr sah, diente eine eiserne Gabel, die an einer starken hölzernen über 3 m langen Stange befestigt war. Diese Stange bildete einen Hebel, dessen horizontale Drehaxe an einem verticalen, hölzernen, auf drei Füßen fest im Erdboden ruhenden Gestell sich befand. Die eiserne Gabel des Hebels griff in zwei am Deckel des Kastens angebrachte eiserne Hacken ein, an denen der Deckel in die Höhe gehoben werden konnte. Der Hebelarm, an dessen Ende der Beobachter sass, wurde durch passende Gewichte stets so belastet, dass dieselben der Adhäsion des Quecksilbers (in der Galerie) an dem kupfernen Deckel fast das Gleichgewicht hielten, und es nur eines kleinen Druckes mit der Hand bedurfte, um den Hebel ohne jede Erschütterung des Kastens aufzuheben. Dann glitt der niedergedrückte Hebelarm an einer Führung völlig herab und wurde am Erdboden durch einen Hacken so festgehalten, dass der Deckel während des ganzen Versuchs etwa  $\frac{3}{4}$  m über dem Kasten in einer Stellung schwebte, aus der etwa an dem Kupfer haftende Quecksilbertropfen nicht mehr in den Kasten fallen konnten. Um eine momentane Verdünnung des eingeschlossenen Gases während der Abnahme des Deckels zu vermeiden, die dadurch hätte entstehen können, dass der schon ein wenig aufgehobene Deckel noch in Quecksilber tauchte, wurde kurz vor Beginn jedes Versuchs, während das Gas noch durch den Apparat strich, soviel Quecksilber aus der Galerie abgelassen, dass das zurückbleibende gerade noch an dem Kupfer adhärirte, der Deckel aber nicht mehr



tiefer eintauchte. Es gelang so das beim Abheben des Deckels nie ganz zu vermeidende Hin- und Herschwanken der Interferenzstreifen sehr gering und kurz dauernd zu machen.

Die Beobachtungen wurden in einem geräumigen Keller angestellt, dessen Temperatur sich nur sehr langsam änderte, sie erstreckten sich bloß auf die Diffusion von Kohlensäure gegen Luft. Man stellte die Kohlensäure aus Marmor und verdünnter Salzsäure dar, indem man die Säure aus einer höher stehenden in der Nähe ihres Bodens tubulirten Klärflasche durch einen Kautschukschlauch und den unteren Tubulus einer zweiten Klärflasche zu dem Marmor gelangen liess, der die letztere halb füllte. Die Kohlensäure ging durch eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, über Chlorcalcium, über mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und durch mehrere mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flaschen und trat durch den unteren Hahn in das Diffusionsgefäß ein. Von dem im Deckel befindlichen Hahn aus gelangte sie dann ins Freie. Die Klärflaschen waren so gross, dass fast 24 Stunden hindurch die Kohlensäure in lebhaftem, ununterbrochenem Strome durch den Apparat geleitet werden konnte. Die Füllung des Kastens wurde erst als beendet angesehen, wenn das aus ihm austretende Gas fast völlig von Kalilauge absorhirt wurde, sodass von ungefähr 100 grossen Gasblasen nur etwa ein Bläschen von der Grösse eines Stecknadelknopfes unverschluckt blieb.

Ehe man die Versuche begann, wurde das Diffusionsgefäß mit Hülfe eines Senkels und des Quecksilbers in der Galerie vertical gestellt und die Glasplatten so gerichtet, dass die Interferenzstreifen deutlich sichtbar wurden und eines der zwei interferirenden Strahlenbündel durch den Kasten, das andere durch die anliegende Vergleichungsröhre trat. Um dann zu erreichen, dass das durch den Kasten gehende Strahlenbündel horizontal durch ihn hindurchtrat, d. h. dass es in gleichem Abstand von der Mündung in den Kasten ein- und aus ihm austrat, wurde das zur Beobachtung benutzte Fensterpaar bis auf einen von der Mündung in gemessenem Abstände befindlichen, horizontalen Spalt von 2 bis 3 mm Breite mit Papierstreifen zugeklebt. Dann waren

bei passender Stellung der Flamme und der Glasplatten trotz der kleinen Oeffnung noch eine geringe Zahl von Interferenzstreifen deutlich sichtbar. Vor die zwei einander gegenüberliegenden Spalte wurden in genau gemessenem gleichen Abstand von der Mündung des Kastens zwei horizontale Fäden aufgespannt, die als schwarze Striche vor den Interferenzstreifen sichtbar waren, und das Fernrohr schliesslich so gehoben oder gesenkt, dass die zwei Fäden einander deckten, und der Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf sie fiel. Man übersah mit dem Fernrohr nur kleine Theile von etwa sechs bis sieben hellen und dunkeln Interferenzstreifen und stellte von vornherein die Glasplatten so, dass diese kurzen Stücke der Streifen horizontal liefen, dann bedurfte es nach der erwähnten Einstellung auf die Fäden höchstens einer ganz kleinen Drehung an einer der Stellschrauben der zweiten Glasplatte, um den Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf die scharfe Grenze zwischen einem hellen und dunkeln Streifen einzustellen. Zur Controle endlich, ob das Strahlenbündel nicht schräg, sondern parallel der breiten Seitenwand durch den Kasten hindurchtrat, wurde ein Lineal vertical an dieser Seitenwand hinab in den Kasten geschoben, dessen Breite etwa das halbe Fenster und dadurch auch einen Theil der Interferenzerscheinung verdeckte. Mit der Grenze des noch sichtbaren und des zugedeckten Theils der Streifen musste nun der Fadenkreuzschnittpunkt des um eine verticale Axe drehbaren Fernrohres zusammenfallen, mochte das Lineal sich unmittelbar vor dem Fenster befinden, durch das die Strahlen ein-, oder durch welches sie austraten. Durch kleine Verschiebungen des Kastens wurde dieses bald erreicht. Der Abstand der den Kasten passirenden Strahlen von der Seitenwand betrug etwa 1 cm. Waren alle diese Einstellungen gemacht, so wurden die Papierstreifen und Fäden vor den Fenstern entfernt, und die Apparate blieben unverrückt stehen, bis eine Reihe von Beobachtungen angestellt war. Darauf wurden wieder dieselben Controlen über die Stellung der Apparate zu einander ausgeführt und nur die Beobachtungen berücksichtigt, bei denen sich alles als während der Versuche unverändert geblieben erwies.



## Beobachtungen.

Nach Füllung des Kastens mit Kohlensäure und Absperrung der Hähne wartete man, um das Gas zur Ruhe kommen zu lassen, stets 10 bis 15 Minuten, ehe man den Deckel abhob. Unterdessen wurden der Barometerstand und der Stand zweier Thermometer abgelesen, die in Fünftelgrade getheilt waren, und von denen eines sich neben der Mündung, das andere sich neben dem Boden des Diffusionsgefäßes befand. Die zwei Thermometer zeigten meistens eine nicht zu vermeidende Differenz von einigen Zehntelgraden, und auch während des Versuchs stieg die Temperatur in dem Keller, aber für beide Thermometer fast ganz gleichmässig, um höchstens  $\frac{1}{3}^{\circ}$  C.

Die Beobachtungen wurden nun in der Weise angestellt, dass man die Zeiten notirte, zu denen entsprechende Punkte der Interferenzerscheinung an dem Fadenkreuzschnittpunkt des Fernrohrs vorübergingen, oder, wie wir sagen wollen, zu denen sich der 1., 2.,  $n$ . Interferenzstreifen verschoben hatte. Unter einem Interferenzstreifen verstehen wir hier die Summe eines hellen und dunkeln Streifens. Die Zeit wurde an einem Chronometer abgelesen, der neben dem Beobachter stand, und dessen halbe Secundenschläge von ihm gehört werden konnten. Bei Anfang jedes Versuchs war, wie erwähnt, der Fadenkreuzschnittpunkt auf die Grenze eines hellen und dunkeln Streifens eingestellt. Gelangte dann bei allmählicher Verschiebung der Streifen jener Schnittpunkt wieder in die Nähe einer solchen Grenze, so begann man die Schläge der Uhr zu zählen bis zu dem gesuchten Moment, in dem Fadenkreuzschnittpunkt und Streifengrenze wieder zusammenfielen. Um den Abstand des Querschnittes, in dem der Diffusionsvorgang beobachtet wurde, von der Mündung des Kastens zu bestimmen, schob man einmal ein Lineal an der schmalen Vorderwand und nachher auch an der Hinterwand senkrecht in den Kasten hinab, bis dasselbe die gerade benutzten Fenster so weit verdeckte, dass die untere Kante des Lineals mit dem Schnittpunkt des Fadenkreuzes im Fernrohre zusammenfiel. Dann markirte man die Länge des



in den Kasten geschobenen Linealstücks und mass sie möglichst genau. War die Einstellung des Apparates vorher gut gemacht, so stimmten die zwei beim Hinabschieben an der Vorder- und Hinterwand des Kastens auf dem Lineal aufgetragenen Längen bis auf Bruchtheile eines Millimeters überein.

Die Beobachtungen wurden meistens, nachdem 60 Streifen am Fadenkreuz des Fernrohrs vorbeigewandert waren, abgebrochen, da, wenigstens für das unterste Fensterpaar, dann die Verschiebung der Streifen so langsam vor sich ging, dass die Zeit, zu der die Grenze zwischen einem dunkeln und hellen Streifen mit dem Schnittpunkt des Fadenkreuzes zusammenfiel, nicht mehr scharf beobachtet werden konnte. Auch musste man bei längerer Versuchsdauer fürchten, dass das langsame Steigen der Kellertemperatur die Versuchsergebnisse fälschte. Die Beobachtungen durch das unterste Gläserpaar ergaben die Zeit des Vorübergangs des 60. Streifens auf etwa zehn Secunden genau, während bei den mittleren resp. obersten Fenstern der Fehler in der Zeitbestimmung für 60 Streifen höchstens sieben resp. drei Secunden betragen wird.

Den Verlauf der Diffusion und die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche zeigen folgende möglichst schnell nacheinander angestellte Beobachtungsreihen, die allerdings insofern nicht ganz untereinander vergleichbar sind, als im Lauf der Zeit die Temperatur im Keller um über  $2^{\circ}$  C. stieg, und auch der Druck bei den einzelnen Versuchen nicht ganz derselbe war.

In den Tabellen bezeichnet  $p_0$  den auf  $0^{\circ}$  C. reducirten Barometerstand und  $\vartheta$  die mittlere Temperatur des Gases vor dem Versuche, die gestrichenen Buchstaben beziehen sich auf die entsprechenden Grössen nach der Beobachtung.  $A$  ist die Anzahl der verschobenen Interferenzstreifen,  $t$  die vom Beginn des Versuchs an gerechnete Zeit, welche die Verschiebung vom  $A$  Streifen erforderte,  $x$  ist der Abstand des Querschnitts, in dem der Diffusionsvorgang beobachtet wurde, von der Mündung des Kastens.



(Fortsetzung von Tabelle I.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
<i>A</i>	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec
32.	— 22	— 14	— 14	— 15	— 17,5	— 14,5	— 16,2
33.	— 31	— 23,5	— 23,5	— 25	— 27	— 24	— 25,7
34.	— 41	— 33	— 33	— 34	— 37	— 34	— 35,3
35.	— 51	— 44	— 43	— 43	— 46,5	— 44	— 45,2
36.	5 1	— 54	— 53,5	— 54	— 56	— 54	— 55,4
37.	— 11	5 5	5 4	5 4,5	5 7,5	5 4,5	5 6,1
38.	— 22	— 15	— 15	— 15	— 18	— 15	— 16,7
39.	— 33	— 26	— 26,5	— 26,5	— 29	— 26,5	— 27,9
40.	— 45	— 38	— 38	— 38	— 40,5	— 39	— 39,7
41.	— 57	— 50	— 49,5	— 49,5	— 54	— 50	— 51,7
42.	6 10	6 2,5	6 1	6 2	6 6	6 3,5	6 4,2
43.	— 23	— 15	— 14	— 15	— 19	— 16	— 17,0
44.	— 36	— 29	— 27,5	— 29	— 32	— 29,5	— 30,5
45.	— 50	— 43	— 41,5	— 43	— 46	— 43	— 44,4
46.	7 4,5	— 57	— 56	— 57	7 0,5	— 57	— 58,7
47.	— 18	7 12	7 10,5	7 12	— 15	7 11,5	7 13,2
48.	— 33	— 27	— 26	— 27,5	— 31	— 27	— 28,6
49.	— 50	— 43	— 42	— 43	— 46,5	— 43	— 44,6
50.	8 7	8 0	— 58	— 59	8 2,5	— 59	8 0,9
51.	— 24	— 17	8 15,5	8 16	— 21	8 16	— 18,2
52.	— 41,5	— 35	— 34	— 35	— 39	— 33	— 36,2
53.	9 0	— 54	— 52	— 54	— 58	— 52	— 55,0
54.	— 19	9 13	9 12	9 13	9 18	9 11	9 14,3
55.	— 39	— 33	— 32	— 33	— 38	— 32	— 34,5
56.	10 0	— 53	— 53	— 54	— 59	— 53	— 53,3
57.	— 22	10 17	10 15	10 16	10 19	10 15	10 17,3
58.	— 46	— 40	— 37	— 40	— 44	— 38	— 40,8
59.	11 10,5	11 5	11 1	11 3	11 8	11 3	11 5,1
60.	— 36	— 30	— 27	— 28	— 33	— 29	— 30,5
61.	— —	— 56	— 52	— 53	— 59	— 55	— 55,0
62.	— —	12 23	12 20	12 23	12 26	12 24	12 23,2
63.	— —	— 52	— 49	— 52	— 56	— 54	— 52,6
64.	— —	13 24	13 20	13 22	13 26	13 25	13 23,4
65.	— —	— 55	— 51	— 54	— 58	— 59	— 55,4
66.	— —	14 29	14 24	14 27	14 32	14 33	14 29,0
67.	— —	15 3	— 58	15 4	15 7	15 9	15 4,2
68.	— —	— 42	15 38	— 43	— 45	— 44	— 42,4
69.	— —	16 21	16 19	16 22	16 27	16 25	16 22,8
70.	— —	17 2	17 0	17 3	17 8	17 7	17 4,0



Tabelle II.

 $x = 20,1 \text{ cm.}$ 

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
	7. Juli 9 h 49 min 0 sec $p_0 = 753,9 \text{ mm}$ $p_0' = 754,0 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,6^\circ \text{ C.}$	9. Juli 9 h 33 min 0 sec $p_0 = 751,3 \text{ mm}$ $p_0' = 751,4 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,6^\circ \text{ C.}$	9. Juli 9 h 36 min 0 sec $p_0 = 752,7 \text{ mm}$ $p_0' = 752,6 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,6^\circ \text{ C.}$	9. Juli 7 h 10 min 0 sec $p_0 = 753,4 \text{ mm}$ $p_0' = 753,7 \text{ mm}$ $\phi = 17,4^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,8^\circ \text{ C.}$	10. Juli 9 h 30 min 0 sec $p_0 = 753,5 \text{ mm}$ $p_0' = 753,4 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,6^\circ \text{ C.}$	10. Juli 2 h 30 min 0 sec $p_0 = 754,3 \text{ mm}$ $p_0' = 754,0 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,7^\circ \text{ C.}$	$p_0 = 753,2 \text{ mm}$ $\phi = 17,5^\circ \text{ C.}$
A	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec
1.	2 47	2 47	2 52	2 57	2 48	2 55	2 51
2.	3 32	3 31	3 37	3 40	3 33	3 41	3 42
3.	4 4	4 4	4 12	4 14	4 9	4 15	4 10
4.	— 35	— 34	— 41	— 42	— 39	— 44	— 39
5.	5 1	5 1	5 9	5 10	5 5	5 9	5 6
6.	— 27	— 27	— 33	— 35	— 30	— 36	— 31
7.	— 52	— 52	— 58	6 0	— 56	6 2	— 57
8.	6 17	6 16	6 23	— 23	6 17	— 25	6 20
9.	— 41	— 40	— 45	— 47	— 43	— 50	— 44
10.	7 4	7 4	7 9	7 11	7 7	7 12	7 8
11.	— 28	— 28	— 34	— 36	— 30	— 35	— 32
12.	— 50	— 52	— 58	8 0	— 55	8 0	— 56
13.	8 14	8 17	8 22	— 22	8 18	— 24	8 19
14.	— 39	— 40	— 47	— 47	— 43	— 48	— 44
15.	9 3	9 4	9 10	9 12	9 7	9 13	9 8
16.	— 28	— 30	— 35	— 37	— 31	— 38	— 33
17.	— 53	— 56	10 1	10 2	— 56	10 2	— 58
18.	10 19	10 20	— 27	— 26	10 21	— 27	10 23
19.	— 46	— 46	— 52	— 52	— 46	— 54	— 49
20.	11 12	11 14	11 19	11 20	11 14	11 22	11 17
21.	— 38	— 40	— 45	— 45	— 42	— 48	— 43
22.	12 6	12 7	12 13	12 15	12 8	12 16	12 11
23.	— 34	— 36	— 41	— 41	— 37	— 44	— 39
24.	13 3	13 5	13 10	13 11	13 6	13 12	13 8
25.	— 33	— 34	— 41	— 40	— 37	— 39	— 37
26.	14 3	14 5	14 11	14 10	14 7	14 11	14 8
27.	— 34	— 36	— 43	— 41	— 38	— 42	— 39
28.	15 7	15 8	15 14	15 13	15 9	15 14	15 11
29.	15 38	15 41	15 45	15 47	15 42	15 46	15 43
30.	16 13	16 15	16 19	16 20	16 15	16 18	16 17
31.	— 47	— 49	— 54	— 53	— 51	— 55	— 51

(Fortsetzung von Tabelle II.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
<i>A</i>	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec	<i>t</i> min sec
32.	17 22	17 26	17 30	17 27	17 27	17 31	17 27
33.	18 1	18 4	18 7	18 5	18 0	18 7	18 4
34.	— 36	— 42	— 45	— 45	— 41	— 43	— 42
35.	19 16	19 19	19 21	19 24	19 19	19 23	19 20
36.		20 2	20 4	20 5	— 58	20 3	20 2
37.	20 37	— 42	— 45	— 46	20 43	— 43	— 43
38.	21 21	21 26	21 28	21 28	21 26	21 26	21 26
39.	22 5	22 10	22 12	22 12	22 10	22 10	22 10
40.	— 48	— 55	— 56	— 59	— 55	23 1	— 57
41.	23 36	23 43	23 43	23 46	23 41	— 42	23 42
42.	24 27	24 31	24 32	24 35	24 30	24 31	24 31
43.	25 16	25 22	25 22	25 25	25 22	25 22	25 21
44.	26 9	26 15	26 14	26 16	26 11	26 15	26 13
45.	27 2	27 10	27 11	27 11	27 7	27 9	27 8
46.	28 0	28 6	28 4	28 7	28 4	28 6	28 4
47.	— 58	29 3	29 1	29 4	29 0	29 3	29 1
48.	29 56	30 3	30 2	30 4	30 1	30 2	30 1
49.	30 57	31 4	31 5	31 6	31 4	31 0	31 3
50.	32 0	32 8	32 10	32 10	32 7	32 6	32 7
51.	33 6	33 20	33 16	33 16	33 14	33 9	33 15
52.	34 13	34 27	34 27	34 23	34 23	34 18	34 22
53.	35 24	35 36	35 37	35 33		35 30	35 32
54.	36 38	36 50	36 49	36 46	36 47	36 42	36 45
55.	37 54	38 5	38 4	38 1	38 3	37 55	38 0
56.	39 13	39 24	39 20	39 19	39 21	39 13	39 18
57.	40 34	40 46	40 41	40 38	40 42	40 33	40 39
58.	41 56	42 11	42 2	42 0	42 2	41 56	42 1
59.	43 20	43 37	43 28	43 25	43 28	43 21	43 28
60.	44 46	45 5	44 57	44 53	44 55	44 45	44 53

Tabelle III.

 $x = 35,2 \text{ cm.}$ 

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mi
	17. Juli	17. Juli	18. Juli	20. Juli	21. Juli	23. Juli	23. Juli	
	10 h 32 min 0 s.	5 h 30 min 0 sec	6 h 22 min 0 sec	10 h 36 min 0 s.	6 h 9 min 0 sec	9 h 31 min 0 sec	3 h 20 min 0 sec	
	$p_0 = 753,4 \text{ mm}$	$p_0 = 753,1 \text{ mm}$	$p_0 = 751,9 \text{ mm}$	$p_0 = 747,0 \text{ mm}$	$p_0 = 748,6 \text{ mm}$	$p_0 = 754,0 \text{ mm}$	$p_0 = 753,3 \text{ mm}$	
	$p_0' = 753,3 \text{ mm}$	$p_0' = 753,4 \text{ mm}$	$p_0' = 751,9 \text{ mm}$	$p_0' = 746,9 \text{ mm}$	$p_0' = 746,1 \text{ mm}$	$p_0' = 753,8 \text{ mm}$	$p_0' = 753,2 \text{ mm}$	
	$\phi = 18,7'' \text{ C.}$	$\phi = 18,7'' \text{ C.}$	$\phi = 18,5'' \text{ C.}$	$\phi = 18,8'' \text{ C.}$	$\phi = 19,1'' \text{ C.}$	$\phi = 19,9'' \text{ C.}$	$\phi = 18,9'' \text{ C.}$	
	$\phi = 19,0'' \text{ C.}$	$\phi = 19,0'' \text{ C.}$	$\phi = 19,0'' \text{ C.}$	$\phi = 19,2'' \text{ C.}$	$\phi = 19,5'' \text{ C.}$	$\phi = 19,1'' \text{ C.}$	$\phi = 19,1'' \text{ C.}$	
A	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	$t$ min sec	mir
1.	8 50	8 30	8 40	8 54	9 0	8 51	8 55	8
2.	10 57	10 42	10 52	11 0	11 8	10 56	11 0	10
3.	12 30	12 22	12 37	12 42	12 52	12 35	12 44	12
4.	13 56	13 54	14 3	14 10	14 14	13 58	14 9	14
5.	15 20	15 12	15 25	15 28	15 33	15 17	15 24	15
6.	16 34	16 28	16 43	16 45	16 46	16 32	16 40	16
7.	17 45	17 45	17 55	17 57	17 59	17 45	17 51	17
8.	18 59	18 54	19 6	19 5	19 11	18 54	19 3	19
9.	20 7	20 2	20 15	20 20	20 21	20 3	20 11	20
0.	21 16	21 13	21 23	21 28	21 30	21 11	21 19	21
1.	22 23	22 20	22 31	22 36	22 38	22 16	22 26	22
2.	23 34	23 27	23 39	23 41	23 45	23 34	23 33	23
3.	24 40	24 33	24 45	24 50	24 51	24 31		24
4.	25 48	25 39	25 52	25 56	25 59	25 36	25 45	25
5.	26 56	26 46	26 58	27 3	27 6	26 42	26 52	26
6.	28 2	27 55	28 5	28 10	28 12	27 50	27 58	28
7.	29 7	29 0	29 11	29 15	29 18	28 55	29 2	29
8.	30 13	30 7	30 17	30 21	30 25	30 2	30 9	30
9.	31 20	31 15	31 25	31 30	31 32	31 8	31 17	31
0.	32 27	32 21	32 31	32 38	32 37	32 15	32 22	32
1.	33 37	33 30	33 29	33 44	33 47	33 21	33 30	33
2.	34 43	34 37	34 47	34 51	34 49	34 29	34 36	34
3.	35 53	35 44	35 55	36 0	35 56	35 38	35 45	35
4.	37 2	36 54	37 5	37 8	37 4	36 48	36 55	36
5.	38 11	38 3	38 14	38 17	38 13	37 57	38 4	38
6.	39 21	39 12	39 23	39 27	39 21	39 6	39 14	39
7.	40 33	40 22	40 33	40 37	40 36	40 16	40 24	40
8.	41 41	41 33	41 45	41 47	41 56	41 26	41 34	41
9.	42 53	42 44	42 55	42 58	42 57	42 36	42 45	42
0.	44 5	43 56	44 5	44 11	44 10	43 49	43 56	44
1.	45 18	45 8	45 18	45 24	45 24	44 59	45 6	45
2.	46 30	46 21	46 29	46 38	46 37	46 14	46 19	46



(Fortsetzung von Tabelle III.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mitt.
<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min
33.	— 47 47	— 47 32	— 47 50	— 47 52	— 47 52	— 47 29	— 47 33	— 47
34.	— 49 4	— 48 47	— 49 3	— 49 8	— 49 7	— 48 43	— 48 49	— 48
35.	— 50 20	— 50 2	— 50 18	— 50 22	— 50 20	— 49 59	— 50 5	— 50
36.	— 51 36	— 51 20	— 51 35	— 51 40	— 51 40	— 51 14	— 51 22	— 51
37.	— 52 54	— 52 34	— 52 50	— 52 56	— 52 56	— 52 31	— 52 37	— 52
38.	— 54 10	— 53 52	— 54 7	— 54 14	— 54 20	— 53 47	— 53 57	— 54
39.	— 55 27	— 55 19	— 55 25	— 55 31	— 55 39	— 55 6	— 55 16	— 55
40.	— 56 47	— 56 36	— 56 45	— 56 51	— 56 58	— 56 24	— 56 34	— 56
41.	— 58 8	— 57 57	— 58 5	— 58 13	— 58 20	— 57 44	— 57 53	— 58
42.	— 59 29	— 59 19	— 59 26	— 59 32	— 59 45	— 59 6	— 59 15	— 59
43.	1 0 50	1 0 44	1 0 47	1 0 53	1 1 7	1 0 28	1 0 38	1 0
44.	— 2 13	— 2 9	— 2 9	— 2 19	— 2 30	— 1 51	— 2 1	— 2
45.	— 3 38	— 3 31	— 3 32	— 3 44	— 3 55	— 3 18	— 3 24	— 3
46.	— 5 5	— 4 53	— 4 57	— 5 10	— 5 17	— 4 44	— 4 49	— 4
47.	— 6 31	— 6 20	— 6 22	— 6 34	— 6 45	— 6 11	— 6 18	— 6
48.	— 7 59	— 7 45	— 7 50	— 8 3	— 8 14	— 7 37	— 7 43	— 7
49.	— 9 28	— 9 19	— 9 16	— 9 30	— 9 43	— 9 7	— 9 11	— 9
50.	— 10 57	— 10 46	— 10 46	— 11 0	— 11 14	— 10 37	— 10 41	— 10
51.	— 12 26	— 12 16	— 12 16	— 12 31	— 12 44	— 12 7	— 12 14	— 12
52.	— 13 57	— 13 46	— 13 48	— 14 1	— 14 15	— 13 38	— 13 47	— 13
53.	— 15 31	— 15 19	— 15 19	— 15 34	— 15 48	— 15 12	— 15 20	— 15
54.	— 17 1	— 16 51	— 16 54	— 17 9	— 17 25	— 16 48	— 16 54	— 17
55.	— 18 39	— 18 30	— 18 32	— 18 45	— 19 2	— 18 26	— 18 33	— 18
56.	— 20 14	— 20 10	— 20 8	— 20 23	— 20 34	— 20 4	— 20 10	— 20
57.	— 22 0	— 21 45	— 21 46	— 22 2	— 22 14	— 21 42	— 21 47	— 21
58.	— 23 40	— 23 22	— 23 26	— 23 42	— 23 53	— 23 22	— 23 27	— 23
59.	— 25 19	— 25 4	— 25 7	— 25 25	— 25 34	— 25 2	— 25 9	— 25
60.	— 27 0	— 26 48	— 26 51	— 27 8	— 27 15	— 26 47	— 26 53	— 26

Ausser den angeführten Beobachtungen sind noch sehr viele ähnliche gemacht worden. Wir werden diese aber bei der späteren Berechnung nicht berücksichtigen, da die Barometer- und Thermometerstände bei den einzelnen von ihnen noch mehr untereinander abweichen als in den obenstehenden Versuchen, und doch die Temperaturdifferenz, von höchstens 7° C., wieder nicht gross genug war, um die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur scharf aus ihnen bestimmen zu können. Dass die Diffusion bei höherer Temperatur

schneller vor sich geht, ergaben aber alle Beobachtungen sehr deutlich.

Die obigen Tabellen zeigen bei den einzelnen Versuchen in den Angaben über die Zeiten, welche zur Verschiebung der ersten Interferenzstreifen nöthig sind, grössere Abweichungen untereinander als für die späteren Streifen. Es konnte eben das Abheben des Deckels nicht immer ganz mit der wünschenswerthen Gleichartigkeit geschehen. Trotz dieser Fehlerquelle stellen die einzelnen Beobachtungsreihen, bei denen auch Druck und Temperatur nie ganz dieselben waren, den Verlauf der Diffusion mit grosser Uebereinstimmung dar. So sind z. B. die grössten Abweichungen, welche die einzelnen Versuche bei der Bestimmung der zur Verschiebung von 60 Streifen nöthigen Zeit voneinander zeigen, für das unterste Gläserpaar  $\frac{1}{2}$  Proc., für das mittlere etwa 0,7 Proc. und für das oberste 1,3 Proc. der Versuchsdauer.

In Fig. 4 ist die Aenderung des Partialdruckes der Kohlensäure im Kasten mit der Zeit graphisch dargestellt. Als Einheit der Abscissen ist die Zeit gewählt, die zur Verschiebung von 60 Streifen erforderlich war; die Ordinaten bezeichnen die Anzahl der verschobenen Interferenzstreifen, deren Zunahme proportional ist der Abnahme des Partialdruckes der Kohlensäure. Die Curven I, II, III beziehen sich auf die Beobachtungen mit dem obersten, mittleren und untersten Fensterpaar und gelten für den Druck und die Temperatur, die in den drei Tabellen als „mittlere“ angegeben sind, sie zeigen, dass wenigstens in den tieferen Schichten des Gefässes die Aenderung des Partialdruckes fast proportional mit der Zeit erfolgt.

#### Berechnung des Diffusionscoefficienten und Discussion der Resultate.

Die angeführten Versuche sollen nun dazu dienen, um aus ihnen den sogenannten Diffusionscoefficienten für verschiedene Zeitpunkte und an verschiedenen Orten des Diffusionsgefässes zu berechnen. Dieser Coefficient, der die Stärke des Diffusionstromes, d. h. die Geschwindigkeit, mit der die Gase sich mischen, bestimmt, ist definirt als das auf die



Druckeinheit bezogene Gasvolumen, das in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit tritt, wenn für jedes der zwei diffundirenden Gase der Druck sich um die Einheit in der Einheit der Entfernung ändert. Wie die Differentialgleichung:

$$(5) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = k \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

zeigt, welche die in der  $x$ -Richtung erfolgende, ruhige Diffusion zweier Gase ineinander, auf die keine äusseren Kräfte wirken, darstellt, sind die Dimensionen des Diffusionscoefficienten  $k = \frac{\text{Quadrat d. Längeneinheit}}{\text{Zeiteinheit}}$ ; wir wollen das Centimeter zur Längeneinheit, die Secunde als Zeiteinheit wählen. Es bezeichnet in unserem Falle  $p$  den Partialdruck der Kohlensäure im Kasten, die  $x$  sollen von der oberen Oeffnung des Kastens vertical abwärts als positiv gerechnet werden, und  $h$  sei die Tiefe des Kastens, und zwar ist  $h = 50,3$  cm. Bedenken wir dann, dass die Kohlensäure in die freie Atmosphäre diffundirt und infolge ihrer Schwere aussen an den Wänden des Gefässes herabsinken wird, so erhalten wir bei unserer Versuchsanordnung als Grenzbedingungen:

$$\left. \begin{array}{l} p = 0 \text{ für } x = 0 \\ \partial p / \partial x = 0 \text{ für } x = h \end{array} \right\} \text{ für alle } t$$

und als Anfangsbedingungen:

$$p = p_0 \text{ für } 0 < x < h \text{ und für } t = 0,$$

wo  $p_0$  den Druck der Kohlensäure im Diffusionsgefäss vor Beginn des Versuchs d. h. den beobachteten Barometerstand bezeichnet. Ein particuläres Integral von (5) ist:

$$p = (C \sin \alpha x + C_1 \cos \alpha x) e^{-\alpha^2 k t},$$

und hier sind die drei Constanten  $C$ ,  $C_1$ ,  $\alpha$  aus den angeführten Bedingungen zu bestimmen. Damit der ersten Grenzbedingung genügt werde, muss  $C_1 = 0$  sein, dann ergibt die zweite Grenzbedingung:

$$\alpha C \cos \alpha x e^{-\alpha^2 k t} = 0 \text{ für } x = h,$$

und diese Gleichung wird erfüllt, wenn wir setzen:

$$\alpha h = (2n + 1) \frac{\pi}{2}, \text{ d. h.: } \alpha = \frac{(2n + 1)\pi}{2h},$$

wo  $n$  die Zahlen 0, 1, 2 etc. bedeutet. Das allgemeine Integral von (5) wäre somit:



$$p = \sum_0^{\infty} C_n \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4h^2} kt}.$$

Nach der Anfangsbedingung muss aber sein:

$$p_0 = \sum_0^{\infty} C_n \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x, \quad \text{von } x=0 \text{ bis } x=h.$$

Nach Fourier's Reihenentwicklung lässt sich  $p_0$  in der Form darstellen:

$$p_0 = \sum_0^{\infty} a_m \sin \frac{m\pi x}{2h}, \quad \text{wo: } a_m = \frac{1}{h} \int_0^{2h} p_0 \sin \frac{m\pi x}{2h} dx.$$

Durch Vergleichung dieser zwei Ausdrücke für  $p_0$  bestimmen sich die  $C$ , und man findet als allgemeines Integral von (5):

$$(6) \quad p = \frac{4p_0}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4h^2} kt}.$$

oder nach Gleichung (4):

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} A_0 - A &= \frac{4A_0}{\pi} \left\{ \sin \frac{\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{\pi^2}{4h^2} kt} + \frac{1}{3} \sin \frac{3\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{9\pi^2}{4h^2} kt} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{5} \sin \frac{5\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{25\pi^2}{4h^2} kt} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hier ist nach Gleichung (2):

$$A_0 = (n_1 - n_0) \frac{I_1}{\lambda},$$

wo  $n_1$  und  $n_0$  die Brechungsexponenten der Kohlensäure und Luft für Natriumlicht bei dem Barometerstand und der Temperatur des Versuches sind. In dem Kellerraum war die Luft stets feucht und jedenfalls, trotz oft bewirkten Durchzugs, bei der fast ununterbrochenen Kohlensäureentwicklung auch etwas kohlensäurehaltig, für solche Luft ist nach Ketteler<sup>1)</sup> bei 760 mm Druck und 0° C:

$n_0 = 1,000\,294\,70$  und für Kohlensäure:  $n_1 = 1\,000\,449\,22$ .

Ferner ist  $\lambda = 0\,000\,588\,8$  mm, und es wurde gemessen:

$$I_1 = 502,7 \text{ mm.}$$

Demnach wäre bei dem Barometerstand  $p_0$  und der Temperatur  $\vartheta$ :

1) l. c.

$$A_0 = \frac{p_0}{760} \cdot \frac{0,000\,154\,52}{1 + \gamma \vartheta} \cdot \frac{502,7}{0,000\,5888}$$

wo  $\gamma$  den Ausdehnungscoefficienten der Gase bezeichnet. Setzen wir für  $p_0$  und  $\vartheta$  die Barometer- und Thermometerstände ein, die in den Tabellen I, II, III unter der Ueberschrift „Mittel“ angeführt sind, so ergibt sich für die Beobachtungen durch das oberste, mittlere und unterste Fensterpaar  $A_0$  als:

$$A_0 = 123,72 \text{ für } x = 10,0 \text{ cm,}$$

$$A_0 = 122,86 \text{ für } x = 20,1 \text{ cm,}$$

$$A_0 = 121,96 \text{ für } x = 35,2 \text{ cm.}$$

Die annähernde Richtigkeit dieser Zahlen wurde geprüft, indem man die Kohlensäure aus dem Kasten mit einer kleinen Handpumpe langsam und vorsichtig herauspumpte und Luft eintreten liess, bis in dem Kasten durch Kalkwasser keine Spur von Kohlensäure mehr nachzuweisen war. Die Zahl der Interferenzstreifen, die bei diesem Verfahren am Fadenkreuz des Fernrohrs vorbeiwanderten, betrug in der That stets 122 bis 124.

Da die Anzahl  $A$  und die Zeit  $t$  der verschobenen Interferenzstreifen direct durch die Versuche ermittelt wurde und ebenso der Abstand  $x$  des Querschnittes des Diffusionsgefässes, durch den beobachtet wurde, gemessen war, so liess sich  $k$  aus der Gleichung (7) berechnen.

Für alle angestellten Versuche war die Zeit  $t$  ziemlich klein, und es mussten deshalb stets mehrere Glieder der Reihe berücksichtigt werden.  $k$  wurde dann in der Weise bestimmt, dass man von vornherein  $t$  einen willkürlichen Werth gab, indem man setzte:

$$(8) \quad t = \frac{4h^2}{\pi^2 k z},$$

wo  $z$  eine passend gewählte Zahl bedeutet, und mit diesem  $t$  die einzelnen Glieder der Reihe (7) bildete, bis deren absolute Grösse kleiner als  $\frac{1}{50000}$  wurde. Die rechte Seite von (7) ergab so im allgemeinen einen unechten Bruch für  $A_0 - A$  und auch für die Zahl  $A$  der verschobenen Interferenzstreifen, z. B.  $A = 47,93$ ; dann musste durch Interpolation zwischen den Zeiten, die für das Passiren des 47.

und 48. Streifens notirt waren, der Zeitpunkt  $t$  bestimmt werden, zu dem gerade 47,93 Streifen am Fadenkreuz vorbeigewandert waren, und es lieferte schliesslich Gleichung (8) das gesuchte  $k$ . So wurden für verschiedene Zeiten aus den Beobachtungen mit dem untersten Gläserpaar die Werthe von  $k$  berechnet; man brauchte dabei nie mehr als vier Glieder der Reihe zu berücksichtigen. Würde man aber auf diese Art auch aus den Versuchen für das oberste und mittlere Fensterpaar die Werthe von  $k$  abgeleitet haben, so hätte man, da  $t$  hier theilweise recht klein ist, viele Glieder der Reihe benutzen müssen und wäre so zu langwierigen Rechnungen gezwungen gewesen. Deshalb wurde folgendes Verfahren angewandt, das schon Stefan<sup>1)</sup> bei Berechnung der Diffusionscoëfficienten von tropfbaren Flüssigkeiten eingeschlagen hat. So lange der Einfluss der unteren Begrenzung des Diffusionsgefässes auf die Beobachtungen nicht bemerklich wird, kann man den Kasten als nach unten unendlich ausgedehnt annehmen, dann ist man im Stande, statt der Reihe ein Integral als Lösung der Differentialgleichung (5) anzugeben. Man hat nämlich in diesem Falle als Grenzbedingung:  $p = 0$  für  $x = 0$ , als Anfangsbedingung:  $p = p_0$  für  $0 < x < \infty$ . Geht man hier von der Lösung:

$$p = \int_{u_1}^{u_2} \varphi(\alpha) e^{-\alpha^2 k t} \sin \alpha x d\alpha$$

aus, die der Grenzbedingung genügt, und bei der  $u_1$  und  $u_2$  unbestimmte Grenzen bezeichnen, vergleicht den Werth von  $p$  für  $t = 0$  mit dem aus dem Fourier'schen Satze folgenden:

$$p_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \sin \alpha x dx \int_0^\infty p_0 \sin \alpha \lambda d\lambda,$$

so findet man als Lösung der Differentialgleichung (5):

$$p = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty p_0 e^{-\alpha^2 k t} \sin \alpha x \sin \alpha \lambda d\lambda d\alpha$$

1) l. c.



$$\text{oder: } p = \frac{p_0}{\pi} \int_0^{\infty} d\lambda \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 k t} [\cos(x-\lambda)\alpha - \cos(x+\lambda)\alpha] d\alpha.$$

Es ist aber bekanntlich:

$$\int_0^{\infty} e^{-b\alpha^2} \cos r\alpha d\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4b}}$$

$$\text{also: } p = \frac{p_0}{2\sqrt{\pi k t}} \left[ \int_0^{\infty} e^{-\frac{(x-\lambda)^2}{4kt}} d\lambda - \int_0^{\infty} e^{-\frac{(x+\lambda)^2}{4kt}} d\lambda \right].$$

Setzen wir hier:

$$\frac{x-\lambda}{2\sqrt{k t}} = -\gamma \text{ und } \frac{x+\lambda}{2\sqrt{k t}} = \eta$$

in den einzelnen Integralen, so wird:

$$p = \frac{p_0}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_{-\frac{x}{2\sqrt{k t}}}^{\infty} e^{-\gamma^2} d\gamma - \int_{\frac{x}{2\sqrt{k t}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta \right\}$$

also:

$$p = \frac{p_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2\sqrt{k t}}}^{\infty} e^{-\gamma^2} d\gamma = \frac{2p_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{k t}}} e^{-\gamma^2} d\gamma \quad \text{oder:}$$

$$(9) \quad \frac{p}{p_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{k t}}} e^{-\gamma^2} d\gamma.$$

Für die rechte Seite dieser Gleichung finden sich Tafeln z. B. bei Enke<sup>1)</sup>, wenn ihr Werth nicht grösser als 0,995 ist, und die obere Grenze  $x/2\sqrt{k t}$  zwischen 0,00 und 2,00 variirt. In unserem Falle ist  $p/p_0$  stets ein echter Bruch, und sein Werth durch die Beobachtung gegeben, wir können deshalb aus den Tafeln den zugehörigen Werth  $G$  der oberen Grenze entnehmen und aus ihm für einen beliebigen Zeitpunkt  $t$  nach der Gleichung:

$$\frac{x}{2\sqrt{k t}} = G$$

den Werth von  $k$  berechnen. Auf diese Weise wurde  $k$  aus allen Beobachtungen mit dem obersten Fensterpaar berechnet.

1) Enke, Astronom. Jahrb. f. 1834. Berlin 1832.

Für die mittleren Fenster aber durfte dies Verfahren nur so lange befolgt werden, als sich nicht mehr wie etwa 43 Interferenzstreifen verschoben hatten, d. h. nur während der ersten 25 Minuten des Versuchs, für spätere Zeiten musste  $k$  wieder durch Summirung der Glieder der Reihe (7) bestimmt werden. Ja während der ersten 15 Minuten des Versuches hat die untere Begrenzung des Kastens selbst auf den Diffusionsvorgang in dem Querschnitt, der nur 15 cm über dem Boden sich befindet, keinen merklichen Einfluss, und man könnte während dieser Zeit also den Diffusionscoefficienten auch für das unterste Gläserpaar durch das Integral berechnen. In der folgenden kleinen Uebersicht sind für die drei benutzten Querschnitte für verschiedene Zeiten die Diffusionscoefficienten angegeben, die einmal durch Summirung der Glieder der Reihe (man musste theilweise die ersten sechs Glieder benutzen) und dann mit Hülfe der Integraltafel gewonnen wurden. Die Uebereinstimmung, resp. Verschiedenheit der zwei für gleiche Verhältnisse bestimmten Werthe von  $k$  zeigt die Richtigkeit der obigen Behauptungen.

Für  $x = 10,0$  cm.

$t$		$k$	
min	sec	Durch die Reihe ber.	Durch das Integral ber.
5	40	0,15089	0,15084
18	58	0,14813	0,14811

Für  $x = 20,1$  cm.

$t$		$k$	
min	sec	Durch die Reihe ber.	Durch das Integral ber.
14	0	0,15259	0,15262
22	31	0,15180	0,15183
28	9	0,15178	0,15201
33	6	0,15186	0,15260

Für  $x = 35,2$  cm.

$t$		$k$	
min	sec	Durch die Reihe ber.	Durch das Integral ber.
15	11	0,16080	0,16087
17	53	0,15972	0,16015
20	40	0,15903	0,16008

Schon hieraus geht hervor, dass der Diffusionscoefficient nicht durchaus constant ist, denn wäre dies der Fall, so dürften die für spätere Zeiten aus der Reihe berechneten Werthe nicht erheblich von den für frühere Momente aus dem Integrale abgeleiteten Werthen des Coefficienten ab-

weichen. Deutlicher zeigt die nachstehende Tabelle, wie sich der Diffusionscoefficient bei unseren Versuchen mit der Zeit und mit dem Orte im Diffusionsgefäße änderte.  $p_0$  und  $\vartheta$  sind wieder der Barometerstand und die Temperatur, und  $p$  ist der Partialdruck der Kohlensäure (in Bruchtheilen des Gesamtdrucks  $p_0$ ), der in dem Zeitpunkt und an der Stelle des Diffusionsgefäßes herrschte, für die der neben  $p$  stehende Diffusionscoefficient berechnet ist.

Tabelle IV.

		$k$			$p$
$t$		$x = 10,0 \text{ cm}$	$x = 20,1 \text{ cm}$	$x = 35,2 \text{ cm}$	
h min sec		$p_0 = 756,6 \text{ mm}$ $\vartheta = 16,8^\circ \text{C.}$	$p_0 = 753,2 \text{ mm}$ $\vartheta = 17,5^\circ \text{C.}$	$p_0 = 751,6 \text{ mm}$ $\vartheta = 19,0^\circ \text{C.}$	
— 1	6,5	0,17900	—	—	0,95958
— 1	38,3	0,16685	—	—	0,91918
— 2	9	0,16140	—	—	0,87876
— 2	41,4	0,15817	—	—	0,83834
— 3	17,7	0,15539	—	—	0,79794
— 3	36	—	0,16201	—	0,83372
— 3	58,5	0,15345	—	—	0,75751
— 4	10	—	0,15961	—	0,97555
— 4	45	0,15199	—	—	0,71710
— 5	40	0,15084	—	—	0,67669
— 5	44	—	0,15689	—	0,94689
— 6	44	0,14985	—	—	0,63628
— 7	8	—	0,15543	—	0,91861
— 8	1	0,14939	—	—	0,59587
— 9	8	—	0,15421	—	0,87791
— 9	34	0,14890	—	—	0,55544
— 10	56	0,14855	—	—	0,52620
		—	0,15351	—	0,84330
		—	—	0,16399	0,98360
— 11	17	—	0,15314	—	0,83722
— 11	30	0,14848	—	—	0,51504
— 13	55	0,14838	—	—	0,47462
		—	0,15278	—	0,79176
		—	—	0,16143	0,96800
— 14	0	—	0,15262	—	0,79056
— 15	11	0,14842	—	—	0,45700
		—	0,15252	—	0,77208
		—	—	0,16080	0,96020
— 16	17	—	0,15245	—	0,75582
— 16	23	0,14796	—	—	0,44230
— 17	3	0,14816	—	—	0,43421
— 17	47	0,14813	—	—	0,42613
— 17	53	—	—	0,15972	0,94276
— 19	20	—	0,15226	—	0,71512
— 20	40	—	—	0,15903	0,92276



(Fortsetzung von Tabelle IV.)

$t$			$x = 10,0 \text{ cm}$	$x = 20,1 \text{ cm}$	$x = 35,2 \text{ cm}$	$p$
$h \text{ min sec}$			$p_0 = 756,6 \text{ mm}$ $\vartheta = 16,8 \text{ }^\circ\text{C.}$	$p_0 = 753,2 \text{ mm}$ $\vartheta = 17,5 \text{ }^\circ\text{C.}$	$p_0 = 751,6 \text{ mm}$ $\vartheta = 19,0 \text{ }^\circ\text{C.}$	
—	22	31	—	0,15180	—	0,67889
—	27	2	—	—	0,15805	0,87620
—	28	9	—	0,15178	—	0,62493
—	31	50	—	—	0,15790	0,84060
—	33	6	—	0,15186	—	0,58570
—	36	6	—	—	0,15780	0,80953
—	37	27	—	0,15212	—	0,55590
—	43	22	—	—	0,15763	0,75862
—	45	1	—	0,15186	—	0,51097
—	47	7	—	—	0,15770	0,73319
—	51	40	—	—	0,15751	0,70376
—	57	5	—	—	0,15757	0,66965
1	7	48	—	—	0,15754	0,60700
—	14	44	—	—	0,15771	0,56912
—	18	32	—	—	0,15769	0,54952
—	25	15	—	—	0,15785	0,51616

Da die Beobachtungen für die drei Querschnitte nicht ganz unter denselben Verhältnissen erfolgten, so muss man die Werthe von  $k$ , um sie untereinander vergleichbar zu machen, noch auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reduciren. Bekanntlich sind nun die Diffusionscoefficienten umgekehrt proportional dem Gesamtdruck  $p_0$  im Diffusionsgefäß und annähernd direct proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur, oder genauer, nach neuen Versuchen von von Obermayer<sup>1)</sup>, proportional der Potenz 1,968 der absoluten Temperatur. Reduciren wir also die  $k$  für den obersten und mittleren Querschnitt auf den Druck und die Temperatur, die bei den Beobachtungen für den untersten Querschnitt herrschten, nach der Formel:

$$k = k' \frac{b'}{b} \left( \frac{\theta}{\theta'} \right)^{1,968},$$

wo  $b$  den Druck,  $\theta$  die absolute Temperatur bedeutet, und nehmen als Nullpunkt von  $\theta$  die Temperatur  $-273^\circ \text{ C.}$  an, so erhalten wir folgende Tabelle:

1) l. c.

Tabelle V.

 $p_0 = 751,6 \text{ mm}; \vartheta = 19,0^\circ \text{ C.}$ 

			$x = 10,0 \text{ cm}$		$x = 20,1 \text{ cm}$		$x = 35,2 \text{ cm}$	
$h$	$\frac{t}{\text{min sec}}$		$k$	$p$	$k$	$p$	$k$	$p$
—	1 38,3		0,17047	0,919	—	—	—	—
—	3 17,7		0,15876	0,780	—	—	—	—
—	3 36		—	—	0,16401	0,984	—	—
—	5 40		0,15411	0,677	—	—	—	—
—	7 8		—	—	0,15734	0,919	—	—
—	9 34		0,15213	0,555	—	—	—	—
—	10 56		—	—	—	—	0,16399	0,984
—	14 0		—	—	0,15450	0,791	—	—
—	17 3		0,15137	0,434	—	—	—	—
—	20 40		—	—	—	—	0,15903	0,923
—	22 31		—	—	0,15367	0,679	—	—
—	36 6		—	—	—	—	0,15780	0,810
—	37 27		—	—	0,15399	0,556	—	—
—	57 5		—	—	—	—	0,15757	0,670
1	18 32		—	—	—	—	0,15769	0,550

Genauer zeigt Figur 5, wie sich der Diffusionscoefficient mit dem Partialdruck der Kohlensäure bei 751,6 mm Druck und  $19,0^\circ \text{ C.}$  ändert. Die Curven I, II, III beziehen sich wieder auf den obersten, mittleren und untersten der drei beobachteten Querschnitte.

Aus den letzten Tabellen ist zu ersehen, dass sich die  $k$  für jeden Querschnitt mit wachsender Zeit einem bestimmten Grenzwerthe nähern, der um so grösser ist, je weiter die Schicht, der er angehört von der Mündung des Kastens entfernt liegt. Nimmt man für den obersten Querschnitt das Mittel aus den drei letzten berechneten Werthen von  $k$  in Tabelle IV, für den mittleren, resp. unteren Querschnitt aber das Mittel aus den sechs, resp. neun letzten für  $k$  angegebenen Zahlen, so erhält man, wieder auf 751,6 mm und  $19,0^\circ \text{ C.}$  bezogen:

für  $x_1 = 10,0 \text{ cm}$  ist  $k_1 = 0,15129$ ,

für  $x_2 = 20,1 \text{ cm}$  ist  $k_2 = 0,15382$ ,

für  $x_3 = 35,2 \text{ cm}$  ist  $k_3 = 0,15767$ .

Diese Werthe von  $k$  lassen sich als lineare Functionen von  $x$  darstellen, indem wir setzen:

$$(10) \quad k = k_0 + \alpha x,$$

wo  $k_0$  und  $a$  zwei Constante sind. Denn berechnet man aus den zwei Gleichungen:

$$k_1 = k_0 + ax_1, \quad \text{und:} \quad k_3 = k_0 + ax_3$$

die Werthe von  $k_0$  und  $a$ , so erhält man:

$$k_0 = 0,14876 \text{ und } a = 0,000253.$$

Setzt man diese Grössen in:

$$k_2 = k_0 + ax_2$$

ein, wo  $x_2 = 20,1$  cm ist, so ergibt sich  $k_2 = 0,15384$  statt des beobachteten  $k_2 = 0,15382$ .  $k_0$  wäre der Werth, dem sich  $k$  mit der Zeit an der Mündung des Kastens näherte.

Kurz nachdem die einzelnen Gasschichten begonnen haben, an der Diffusion Theil zu nehmen, und der Druck der Kohlensäure in ihnen noch nicht um zwei Hundertstel abgenommen hat, stimmen nach Tabelle V die Diffusionscoefficienten für Tiefen von 20 cm und 35 cm völlig überein, dagegen hat  $k$  für 10 cm Tiefe in den ersten zwei Minuten einen beträchtlich grösseren Werth. Nun sind diese  $k$  nach der Formel  $k = x^2/4G^2t$  berechnet, wo  $G$ , wie angeführt, der aus den Tafeln entnommene Werth der oberen Grenze des Integrals (9) ist.  $t$  ist kleiner als zwei Minuten, und es werden also geringe Fehler in der Zeitbestimmung schon erhebliche Aenderungen von  $k$  bewirken; deshalb sind die ersten Zahlen für  $k$  bei dem obersten Querschnitt nur annähernd richtig. Ferner aber wird die Abnahme des Deckels von dem Kasten immer etwas Unruhe in den oberen Gasschichten bewirken und dadurch eine schnellere Mischung mit der äusseren Luft, also eine Vergrösserung von  $k$  hervorrufen. Deshalb ist vielleicht die Annahme erlaubt, dass der Diffusionscoefficient bei Beginn des Versuchs für alle Schichten des Gefässes denselben Werth  $K$  hat. Dann würde die gesammte Aenderung des Coefficienten mit der Zeit sich für einen Querschnitt  $x$  als nur abhängig von  $x$ , und zwar als:

$$-\int_0^T \frac{dk}{dt} dt = K - k_0 - ax$$

ergeben, wenn  $T$  die Dauer des Versuchs bedeutet, die so gross angenommen wird, dass die Diffusionscoefficienten aller Schichten schon ihren constanten Grenzwert erreicht haben.



Kennte man den Werth von  $K$  und die Zeit, welche verfliesst, bis  $k$  in den einzelnen Querschnitten seinen Grenzwert erreicht, so würde man im Stande sein, für eine beliebige Versuchsdauer den mittleren Werth des Diffusionscoefficienten zu berechnen.

Als einen solchen mittleren Werth von  $k$  hat Loschmidt, auf 760 mm Druck und 0° C. reducirt, gefunden:

$$k = 0,05123 \frac{\text{Meter}^2}{\text{Stunde}}$$

und nach von Obermayer's Versuchen ist bei demselben Druck und derselben Temperatur:

$$k = 0,04857 \frac{\text{Meter}^2}{\text{Stunde}}$$

Rechnen wir diese Werthe in unsere Dimensionen um, so wird nach:

$$\text{Loschmidt: } k = 0,14226 \frac{\text{cm}^2}{\text{Secunde}},$$

$$\text{nach v. Obermayer: } k = 0,13491 \frac{\text{cm}^2}{\text{Secunde}},$$

während unsere Beobachtungen für denselben Normalzustand liefern:

$$k_0 = 0,12887; \quad k_1 = 0,13107; \quad k_2 = 0,13326; \quad k_3 = 0,13660.$$

Wie man sieht, ist der von Loschmidt gefundene Werth grösser als irgend einer der von uns erhaltenen, er würde nach Gleichung (10) berechnet einer Tiefe von  $56\frac{1}{2}$  cm entsprechen. Dagegen fällt die von v. Obermayer gegebene Zahl zwischen unsere Werthe  $k_2$  und  $k_3$  und würde zu dem Querschnitt 27,5 cm unter der Mündung gehören. Ueberhaupt sind die für verschiedene Gase von Loschmidt gefundenen Werthe der Diffusionscoefficienten sämmtlich grösser als die von v. Obermayer erhaltenen. Beide haben ganz ähnliche Apparate benutzt und nach derselben von Stefan gegebenen Formel ihre Beobachtungen berechnet. Während aber das Diffusionsrohr von Loschmidt 2,6 cm Durchmesser und 97,5 cm Länge hatte, betrug bei v. Obermayer diese Dimensionen nur 1,3 cm und 86,6 cm. Wir sahen nun, dass die Grösse des Diffusionscoefficienten mit der Tiefe des Gefässes zunimmt, deshalb können wir wohl zum Theil die grösseren Werthe Loschmidt's daraus er-

klären, dass bei seinen Versuchen auch Gasschichten zur Diffusion beitrugen, die tiefer unter der Mündung der unteren Rohrhälfte lagen als bei v. Obermayer, und diese Schichten eben grössere Diffusionscoefficienten hatten als die höher gelegenen. Dadurch musste dann der von beiden Beobachtern bestimmte mittlere Werth des Coefficienten bei Loschmidt grösser ausfallen als bei v. Obermayer. Die Diffusionszeit bei beiden Experimentatoren betrug meistens eine Stunde; würde man nun annehmen, dass in dieser Zeit die Diffusionscoefficienten für die einzelnen Schichten schon lange ihre constanten, durch (10) bestimmten, Grenzwerte erreicht hätten, dann dürften die gefundenen mittleren Werthe nur wenig grösser sein als die aus (10) für die gegebene Tiefe der Gefässe berechneten Mittelwerthe. Wie die Zahlen für  $k_1, k_2, k_3$  bei 760 mm und  $0^\circ$  C. ergeben, ist unter diesen Verhältnissen  $a = 0,000\ 220$ . Berechnet man hiermit und mit der oben für  $k_0$  gegebenen Zahl den Mittelwerth von  $k$  bei einer Tiefe des Gefässes von 43,3 cm, resp. 48,8 cm, wie sie von Obermayer, resp. Loschmidt anwandten, so erhält man:

$$k_m = 0,13363, \text{ resp. } k_m = 0,13424.$$

Die erste Zahl ist in der That nicht viel kleiner als v. Obermayer's  $k = 0,13492$ , während das zweite  $k_m$  weit hinter dem von Loschmidt gegebenen  $k = 0,14226$  zurückbleibt. Daraus geht hervor, dass die oben versuchte Erklärung der Verschiedenheit zwischen Loschmidt's und v. Obermayer's Resultaten allein nicht ausreicht.

Wenn wir noch unsere Beobachtungen mit den theoretischen Formeln vergleichen, die für den Diffusionscoefficienten aufgestellt worden sind, so ist aus dem Obigen klar, dass eine Gleichung, die den Coefficienten als eine constante Grösse definirt, den Versuchen nicht entspricht. Deshalb brauchen wir nicht näher auf die von Maxwell<sup>1)</sup> unter der Annahme, dass die Gasmolekeln einander mit Kräften abstossen, die umgekehrt proportional der fünften Potenz ihrer Entfernung wirken, für den Diffusionscoefficienten  $k$  aufge-

1) l. c.



stellte Formel einzugehen. Denn diese Gleichung, welche lautet:

$$k = \frac{p_1 p_2}{q_1 q_2 k A_1} \cdot \frac{1}{p},$$

wo  $p$  der Gesamtdruck,  $p_1, p_2$ , resp.  $q_1, q_2$  die Partialdrucke; resp. Dichtigkeiten der zwei diffundirenden Gase,  $k$  und  $A_1$  aber constante Factoren sind, liefert einen constanten Werth für  $k$ .

Eine von Stefan<sup>1)</sup> für diesen Coëfficienten gefundene Formel stimmt, wie Boltzmann<sup>2)</sup> gezeigt hat, bis auf einen unbedeutenden Unterschied in dem numerischen Factor mit der Maxwell'schen überein; es bleibt also nur noch die von O. E. Meyer<sup>3)</sup> gegebene Formel zur Vergleichung übrig. Diese Formel lautet (nach Verbesserung eines Druckfehlers):

$$(11) \quad k = \frac{\pi}{8N} \left( \frac{N_2 \Omega_1^2}{C_1} + \frac{N_1 \Omega_2^2}{C_2} \right).$$

Hier bedeutet  $N$  die während des Versuchs constante Zahl aller in dem Querschnitt des Diffusionsgefässes vorhandenen Molekeln,  $N_1$  und  $N_2$  bezeichnen die in demselben Querschnitt zur Zeit  $t$  befindliche Anzahl von Molekeln der ersten und der zweiten Gasart, sodass während des Versuchs:

$$N_1 + N_2 = N.$$

$\Omega_1$  und  $\Omega_2$  sind die nach dem Maxwell'schen Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung unter Gasmolekeln berechneten arithmetischen Mittelwerthe der Geschwindigkeiten für die zwei diffundirenden Gase bei dem Druck und der Temperatur des Versuchs, und  $C_1$  und  $C_2$  sind definirt durch die Gleichungen:

$$C_1 = N_1 \pi s_1^2 \Omega_1 \sqrt{2} + N_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2},$$

$$C_2 = N_2 \pi s_2^2 \Omega_2 \sqrt{2} + N_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2},$$

in denen  $s_1$  die mittlere Entfernung der Schwerpunkte zweier Molekeln der ersten Art bei einem Zusammenstoss,  $s_2$  dieselbe Grösse für Molekeln der zweiten Art und  $\sigma$  diese mittlere Entfernung bei einem Zusammenstoss einer Mole-

1) Stefan, Wien. Ber. 65. p. 323. 1872.

2) Boltzmann, Wien. Ber. 81. p. 117. 1880.

3) O. E. Meyer, l. c. p. 173.



kel der ersten Art mit einer Molekel der zweiten Art bezeichnet. Macht man nun die Annahme, dass:

$$\sigma = \frac{1}{2}(s_1 + s_2),$$

so ist<sup>1)</sup>, wenn  $L_1$  und  $L_2$  die mittleren Weglängen der Molekeln der zwei Gasarten bedeuten:

$$N\pi s_1^2 \sqrt{2} = \frac{1}{L_1} \quad \text{und} \quad N\pi s_2^2 \sqrt{2} = \frac{1}{L_2} \quad \text{und:}$$

$$N \cdot \pi \cdot \sigma^2 = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2.$$

Die Grössen  $\Omega$  und  $L$  sind durch Reibungsversuche bekannt, und wir könnten also, wenn wir  $N_1/N$  und  $N_2/N$  aus unseren Beobachtungen entnehmen, für einen bestimmten Augenblick und Querschnitt nach (11) den Diffusionscoefficienten berechnen. Ehe wir das thun, wollen wir (11) umformen, sodass der Coefficient  $k$  als eine Function des Partialdrucks der Kohlensäure dargestellt ist. Die Grössen mit dem Index 1 mögen sich auf Kohlensäure, die mit dem Index 2 auf Luft beziehen, und wir wollen  $N - N_1$  statt  $N_2$  in (11) einführen. Dann wird bei Benutzung der Werthe  $L_1$  und  $L_2$ :

$$C_1 = \frac{N_1}{N} \left\{ \frac{\Omega_1}{L_1} - \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2} \left( \frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2 \right\} \\ + \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2} \left( \frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2,$$

$$C_2 = \frac{N_1}{N} \left\{ \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2} \left( \frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2 - \frac{\Omega_2}{L_2} \right\} + \frac{\Omega_2}{L_2},$$

$$\text{d. h.} \quad C_1 = b_1 + c_1 \frac{N_1}{N}, \quad C_2 = b_2 + c_2 \frac{N_1}{N},$$

wo wir den Werth der Constanten  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $b_2$ ,  $c_2$  aus folgenden Versuchsdaten gewinnen. Nach O. E. Meyer ist:

$$L_1 = 0,000\,006\,8 \text{ cm}; \quad L_2 = 0,000\,009\,5 \text{ cm},$$

ferner für 0° C.:

$$\Omega_1 = 36100 \text{ cm}; \quad \Omega_2 = 44700 \text{ cm}.$$

Rechnen wir die zwei letzten Grössen nach der Formel:

$$\Omega_0 = \Omega_0 (1 + \gamma \vartheta)$$

1) Vgl. O. E. Meyer l. c. p. 177.

auf 19° C. um, so werden:

$$\Omega_1 = 38617 \text{ cm}; \quad \Omega_2 = 47817 \text{ cm},$$

folglich:

$$C_1 = 54453 \cdot 10^5 + 2337 \cdot 10^5 \frac{N_1}{N}, \quad C_2 = 50333 \cdot 10^5 + 4120 \cdot 10^5 \frac{N_1}{N},$$

$$\text{und also: } k = \frac{\pi}{8} \left\{ \frac{\left(1 - \frac{N_1}{N}\right) 14913}{54453 + 2337 \frac{N_1}{N}} + \frac{\frac{N_1}{N} 22864}{50333 + 4120 \frac{N_1}{N}} \right\}.$$

Entwickeln wir hier die Nenner nach steigenden Potenzen von  $N_1/N$  und schreiben  $p$  statt  $N_1/N$ , wo  $p$  den Partialdruck der Kohlensäure bezeichnet, so ist:

$$(12) \quad k = 0,10755 + 0,06623p - 0,00979p^2 + 0,00091p^3 \dots$$

Die Form dieses Ausdrucks für  $k$  zeigt, dass auch er nicht mit unseren Beobachtungen übereinstimmt, denn man sieht, dass nach (12) der Diffusionscoefficient an einer Stelle des Gefässes mit abnehmendem Partialdruck stetig abnimmt, während die Versuche ergaben, dass der Coefficient sich ziemlich rasch für jeden Querschnitt einer bestimmten Grenze nähert. Ueberhaupt ist die Formel (11) von O. E. Meyer unter der Annahme abgeleitet, dass die Abnahme des Partialdruckes auf der Länge des Diffusionsgefässes constant geworden, d. h. dass:

$$p_1 = \mathfrak{P} + px,$$

sei. Das ist aber bei unseren Versuchen nicht der Fall und wird auch bei der Diffusion begrenzter Gasvolumina ineinander nie auf längere Zeit eintreten können. Wenn allerdings diese Voraussetzung erfüllt wäre, und die Diffusion bereits so lange gedauert hätte, dass Glieder mit  $p^2$  vernachlässigt werden könnten, dann würde (12) die Form:

$$k = C + C_1 x$$

annehmen, d. h. die Formel von O. E. Meyer würde, in Uebereinstimmung mit unseren Versuchen,  $k$  als lineare Function von  $x$  ergeben. In welcher Weise die nach (11) berechneten Werthe von  $k$  von den experimentell gefundenen abweichen, zeigt die folgende kleine Uebersicht, in der wieder alle aus den Beobachtungen abgeleiteten  $k$  auf 751,6 mm Druck und 19,0° C. bezogen sind:

$p$	$k$			
	$x = 10,0 \text{ cm}$	$x = 20,1 \text{ cm}$	$x = 35,2 \text{ cm}$	Nach (11) ber.
0,94276	0,17778	0,15859	0,15972	0,16205
0,80953	0,15964	0,15469	0,15780	0,15524
0,66965	0,15400	0,15364	0,15757	0,14778
0,51616	0,15180	0,15371	0,15785	0,13925

Das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung würde sich etwa dahin zusammenfassen lassen: Der Diffusionscoefficient für die freie Diffusion zweier Gase ineinander ist keine constante Grösse; er nimmt nach Beginn der Diffusion in einem bestimmten Querschnitt des Gefässes mit der Zeit ab und erreicht bald einen für jeden Querschnitt constanten Grenzwert. Die Aenderung dieser Grenzwerte von einem Querschnitt zum anderen erfolgt proportional dem Abstände der Querschnitte von der freien Oberfläche des Diffusionsgefässes.

Schliesslich sei es mir gestattet, Hrn. Hofrath Sohncke in Carlsruhe meinen aufrichtigen Dank zu sagen für die Freundlichkeit, mit der er mir die Mittel zu dieser Arbeit gewährt hat, die in den Räumen seines Institutes ausgeführt worden ist.

#### IV. *Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom electrischen Leitungsvermögen der Flammengase; von W. Giese.*

(Fortsetzung von p. 41.)

IV. Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz. Die Stromintensität findet sich für grössere electromotorische Kräfte zu klein.

31. Nachdem im letzten Abschnitte die Erscheinungen, welche der benutzte Apparat darbietet, im allgemeinen untersucht worden sind, und mit besonderer Ausführlichkeit der Einfluss, welchen die Aenderungen der hydrodynamischen Strömung dabei haben, und nachdem sich bisher gezeigt hat, dass die Gleichungen der ersten Abtheilung mit den That-



sachen in Einklang stehen, wende ich mich jetzt einem Phänomen zu, das den Differentialgleichungen durchaus zu widersprechen scheint.

Es ist eine bekannte und vielfach bestätigte Thatsache, dass bei den sogenannten Flammenströmen die Intensität für grössere electromotorische Kräfte weit hinter jenen zurückbleibt, welche nach dem Ohm'schen Gesetz und den Stromstärken, welche für schwache electromotorische Kräfte gefunden werden, zu erwarten wäre. Die gleiche Erscheinung, wenn auch etwas schwächer, zeigt sich bei der hier in Rede stehenden Art von Strömen, bei denen beide Electroden, oder doch eine von ihnen, weit ausserhalb der Flamme liegen. Sie tritt auf für die durch den Brenner ausströmende Electricitätsmenge, wenn die umgebenden Theile des Apparates geladen werden, für die Electricitätsaufnahme durch das mit dem Deckel versehene Gehäuse, wenn der Brenner geladen ist, endlich beim isolirten Brenner und geladenen Gehäuse für die Electricitätsaufnahme durch  $J$ .

Ich lasse als Beispiele einige Beobachtungsreihen folgen. Während der Dauer dieser Messungen wurde die electromotorische Kraft der ganzen Batterie in der früher beschriebenen Art alle 8 bis 14 Tage bestimmt. Die Aenderungen in der Zwischenzeit waren so gering, dass die electromotorischen Kräfte für jeden zwischen liegenden Tag mit hinreichender Sicherheit durch Interpolation gefunden werden konnten.

21. December 1880.

$B - w_1$  — Electrometer;

$G$  — Feindeckel;  $G + T + S$  — geladen — 10 oder 30 Elemente;

$K_{10} = 992 W$ ;  $K_{30} = 2896 W$ .

$G$  mit einem Aufsatz;

$G$  mit allen Aufsätzen.

$B_+$	$B_-$	$B_+ - B_-$	$\frac{B_+ - B_-}{P}$	$Q$	$B_+$	$B_-$	$B_+ - B_-$	$\frac{B_+ - B_-}{P}$	$Q$
+106,2	-107,2	213,4	0,0840	—	+107,7	-104,4	212,1	0,0835	—
35,7	38,9	74,6	857	1,04	37,8	39,1	76,9	883	1,05
103,3	102,4	205,7	809	6	107,9	106,9	213,9	842	5
35,6	38,7	74,3	854	5	38,2	39,6	77,8	894	5
103,0	105,1	208,1	819	4	111,8	106,6	218,4	860	7
35,0	38,7	73,7	847	5	40,6	41,3	81,9	941	9
101,2	98,4	199,6	785	8	111,0	108,5	219,5	864	8
34,8	38,7	73,5	845	—	40,5	40,5	81,0	931	—

In dieser Tafel bedeutet  $B_+$  die gemessene Ausströmung bei positiver,  $B_-$  die bei negativer Ladung von  $G$ . Nach Gleichung (7) sollten die Zahlen der Columnen  $B_+ - B_-$  dividirt durch die electromotorische Kraft, gleiche Quotienten ergeben; es zeigt sich aber, dass die Quotienten, welche sich in der Columnne  $(B_+ - B_-)/P$  finden, für die Beobachtungen mit 30 Elementen stets kleiner ausfallen. Deutlich tritt dies in den Zahlen der letzten Columnen hervor. Sie sind dadurch erhalten, dass die Grössen  $(B_+ - B_-)/P$  für zehn Elemente durch die für 30 Elemente erhaltenen dividirt wurden, und um den Einfluss continuirlicher Aenderungen der Versuchsbedingungen zu eliminiren, wurde hierbei jede Zahl der vorletzten Columnen mit dem Mittel aus den beiden benachbarten combinirt.

32. Aber es könnte ein Bedenken gegen das Ergebniss dieser Versuchsreihe erhoben werden: Es sind nämlich bei der Berechnung für die electromotorische Kraft der Elemente die Werthe benutzt, welche sie im Zustande der Ruhe zeigten. Bei den Messungen haben sie aber einen wenn auch nur schwachen Strom zu erzeugen, der intensiver ist, wenn das Gehäuse durch 30 Elemente geladen wird. Es wäre denkbar, dass durch diesen Strom die electromotorische Kraft der Elemente vermindert würde, und zwar bei stärkerem Strom mehr als bei schwächerem. Dann würde während des Versuches  $K_{30} : K_{10}$  kleiner sein, als jenes Verhältniss, welches für den stromlosen Zustand ermittelt ist, und die obigen Abweichungen von der Proportionalität würden nur scheinbare sein, weil die electromotorische Kraft der 30 Elemente höher in Rechnung gebracht wäre, als ihrem Zustande während der Versuche entspricht.

In der That vermindert sich denn auch die electromotorische Kraft unter Einwirkung des Stromes etwas, aber lange nicht so sehr, wie nöthig wäre, um die Abweichungen von der Proportionalität zu erklären. Davon überzeugte ich mich, indem ich zwei Gruppen von je zehn Elementen gegen einander schaltete und die einander zugekehrten Kupferpole bei  $A$  (Fig. 5) mit  $G$  verband, während unter  $G$  die zur Erde abgeleitete Flamme brannte. Der Zinkpol der einen



Elementengruppe war mit dem Electrometer *E*, jener der anderen bei *C* mit dem Rheostaten *R* so verbunden, dass das Electrometer auf 0 einstand. Wenn nun die electromotorische Kraft der *C* zunächst gelegenen Elemente eine andere wird, je nachdem sie den Strom für *G* hergeben, oder nicht, so muss sich die ganze Grösse der Aenderung am Electrometer bemerklich machen, wenn bei *A* die Ver-

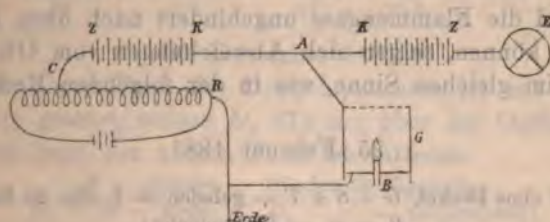


Fig. 5.

bindung mit *G* unterbrochen wird. Es zeigte sich nun dabei eine momentane Aenderung in der Einstellung des Electrometers nicht. Wurde dagegen die Einstellung abgelesen, nachdem zehn Minuten lang der Strom gewirkt hatte, und dann wieder, nachdem eben so lange kein Strom bestanden hatte, so zeigten sich allerdings kleine Wirkungen. Die folgende Tabelle gibt die zur Compensation erforderliche Anzahl von Windungen, nachdem die Elemente je zehn Minuten lang Strom gegeben, oder geruht hatten.

Strom . . .	24,2	26,5	26,9	28,8 <i>W</i>
Kein Strom	25,3	27,3	29,3 <i>W</i>	

Eine Verminderung der Anzahl von Windungen in diesem Täfelchen entspricht einer Verminderung der electromotorischen Kraft jener Elemente, welche den Strom erzeugen. Danach ist eine Verminderung der *EK* durch den Strom nicht zu verkennen, sie erreicht aber noch nicht die Grösse von zwei Windungen. Bei dreimal so starkem Strom, wie ihn dreissig Elemente gegeben hätten, würde sie höchstens sechs Windungen betragen haben. Diese machen aber bei einer *EK* der zehn Elemente von 960 *W* noch nicht 1 Proc. aus, und folglich kann diese Verminderung allein die Abweichungen von der Proportionalität nicht erklären.



Um endlich den in Rede stehenden Einwand ganz zu beseitigen, habe ich die Versuche auch noch mit einer Batterie von 30 kleinen frisch zusammengesetzten Daniells wiederholt. Da aber zwei derartige Beobachtungsreihen lediglich eine Bestätigung des schon Mitgetheilten ergaben, so würde es überflüssig sein, auch sie noch anzuführen.

33. Auch wenn  $G$  und  $S$  nicht mit Deckeln versehen sind, und die Flammengase ungehindert nach oben hin entweichen können, zeigen sich Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz im gleichen Sinne, wie in der folgenden Reihe:

25. Februar 1881.

$G$  und  $S$  ohne Deckel,  $G + S + T$  — geladen — 7 oder 20 Elemente;

$B - w_1$  — Electrometer;

$K_7 = 629 \text{ W}$ ;  $K_{20} = 1770 \text{ W}$ .

Flamme ganz gross					Flamme kleiner				
Ele- mente	$B_+$	$B_-$	$\frac{B_+ - B_-}{P}$	$Q$	$B_+$	$B_-$	$\frac{B_+ - B_-}{P}$	$Q$	
20	+119,5	-108,7	0,1470	—	+79,9	-79,0	0,1023	—	
7	48,9	39,2	1598	1,09	34,0	28,0	1124	1,11	
20	113,4	111,7	1449	10	80,8	75,7	1003	11	
7	48,2	39,5	1591	15	33,3	27,0	1093	12	
20	111,8	106,2	1404	—	76,0	72,2	0954	—	

Drei ähnliche Beobachtungsreihen ergaben gleiche Resultate. Uebrigens waren die Quotienten der letzten Columne sowohl bei offenem wie bei bedecktem Gehäuse oft viel grösser, als die aus den vorstehenden Reihen abgeleiteten, und überstiegen in einigen Fällen sogar den Werth 1,2.

Dass die Einströmung durch  $G$  Abweichungen im gleichen Sinne zeigt, darüber habe ich Versuche in einer späteren Periode der Arbeit mit einem etwas modificirten Apparate angestellt, der im nächsten Abschnitte beschrieben werden wird. Die Resultate mögen sich gleich hier anschliessen.

15. December 1881.

Doppelapparat (§ 35), die Deckel des unteren Systems sind entfernt.

$B$  — geladen — 10 oder 30 Elemente;  
 $C + G + D_3$  — Erde;  $D_4 - w_2$  — Electrometer;  
 $K_{30} = 37,26 D$ ;  $K_{10} = 12,84 D$ .<sup>1)</sup>

Elemente	$B_+$	$B_-$	$\frac{B_+ - B_-}{P}$	$Q$
30	+532	-314	22,7	—
10	274	63	26,2	1,16
30	529	306	22,4	16
10	271	57	25,6	—

16. December 1881.

Der obere Theil des Doppelapparates ist auf niedrige Glasfüsse gesetzt, sodass  $D_4$  375 mm über der Oeffnung des Brenners liegt, der untere Theil ist entfernt.

$B$  — geladen — 10 oder 30 Elemente;  
 $D_3 - G$  — Erde;  $D_4 - w_1$  — Electrometer;  
 $K_{30} = 37,30 D$ ;  $K_{10} = 12,88 D$ .

Elemente	$B_+$	$B_-$	$\frac{B_+ - B_-}{P}$	$Q$
30	+487	-435	24,7	—
10	166	168	26,0	1,12
30	428	387	21,8	13
10	149	152	23,4	—

Wurde ferner  $B$  isolirt,  $G$  geladen und die Einströmung durch  $J$  gemessen, so liess sich die Erscheinung gleichfalls mit Sicherheit constatiren:

4. Juni 1881.

$B$  — isolirt;

$G$  — mit drei Aufsätzen und Deckelpaar von Mittelgewebe;

$G$  — geladen — 10 oder 30 Elemente;  $J - w_2$  — Electrometer;  
 $K_{30} = 2864 W$ ;  $K_{10} = 967 W$ .

Elemente	$J_+$	$J_-$	$\frac{J_+ - J_-}{P}$	$Q$
30	+135,7	-127,0	0,0917	—
10	53,6	47,1	1041	1,18
30	124,7	116,1	0841	—

1) Bei den mit dem Stöpselrheostaten ausgeführten Messungen werde ich die  $EK$  in Daniells angeben, in Einheiten des Rheostaten ausgedrückt, würden sich unbehülflich grosse Zahlen ergeben.

Auch unter Anwendung der kleinen Deckelchen bei oben verengtem Gehäuse blieb das Ergebniss das nämliche:

3. Juni 1881.

$B$  — isolirt;

$G$  — mit konischem Aufsatz und Deckelchen — geladen — 10 oder 30 Elemente;

$J - w_s$  — Electrometer;

$K_{30} = 2265 W$ ;  $K_{10} = 755 W$ .

Deckelchen von feinerem <sup>1)</sup> Gewebe					Deckelchen von Mittalgewebe			
Ele- mente	$B_+$	$B_-$	$\frac{B_+ - B_-}{P}$	$Q$	$B_+$	$B_-$	$\frac{B_+ - B_-}{P}$	$Q$
30	+56,1	-54,2	0,0395	—	+97,4	-98,1	0,0700	—
10	22,7	28,4	549	1,47	35,4	32,1	725	1,07
30	48,3	50,2	353	—	91,9	91,4	656	—

Bei der letzten Versuchsreihe wurden Daniell'sche Elemente angewendet.

34. Es fragte sich, ob es nicht möglich wäre, für die eben dargestellten Thatsachen, welche, wenn sie auch nicht ohne Analogien sind, doch weit von allem abweichen, was die Erfahrung über genauer untersuchte Arten von Leitern lehrt, mit Hülfe des Versuchs eine befriedigende Aufklärung zu gewinnen. Sehr nahe lag es, gemäss den im vorigen Abschnitt gewonnenen Vorstellungen, anzunehmen, dass beim Uebergang der Electricität vom Metall zum Gase vielleicht eine Verstärkung der hydrodynamischen Reibung stattfinden könnte, dass dadurch die Gase festgehalten, gestaut würden. und so eine Verstärkung der Electricitätsleitung ähnlich wirkte, wie in den Versuchen der Paragraphen 20 und 24 das Ersetzen eines Gehäusedeckels von grobem durch einen solchen von feinem Gewebe, durch das ja, wie an jener Stelle gezeigt ist, die electricische Strömung durch  $B$  und  $J$  geschwächt wird.

Indem nun ein kleines Anemometer<sup>2)</sup> dem Strom der Flammengase oberhalb der Deckel ausgesetzt wurde, konnte

1) Die Drähte dieses Gewebes hatten 0,14 mm Durchmesser und waren 0,33 mm voneinander entfernt.

2) In der Form war das Anemometer ähnlich dem in Löwenherz. Ber. üb. d. wissensch. Instr. a. d. berl. Gewerbeausstellg. 1880 beschriebenen, doch besass es kein Uhrwerk.



deren Geschwindigkeit bestimmt werden; es zeigte sich aber, dass sie unabhängig war von Vorhandensein eines electricischen Stromes in den Gasen, selbst dann noch, wenn durch eine Töpler'sche Maschine die Potentialdifferenzen der Apparatheile bis zum Ueberspringen von Funken gesteigert wurden. Durch Vergleich mit den Aenderungen im Gange des Anemometers, welche die Vertauschung von Deckeln verschiedenen Gewebes mit einander hervorbrachte, liess sich nachweisen, dass wenn die Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze wirklich in Aufstauungen begründet gewesen wären, diese auch auf das Anemometer hätten wirken müssen. Der Erklärungsversuch war also unzulässig.

Es gelang mir eben so wenig, im Stande eines über den Deckeln angebrachten empfindlichen Thermometers irgend welchen Zusammenhang mit der Einwirkung electricischer Ströme auf die Gase nachzuweisen.

#### V. Das Leitungsvermögen der Gase wird durch electricische Ströme dauernd vermindert.

35. Es blieb nun noch die Möglichkeit, dass eben durch das Vorhandensein des Stromes das Leitungsvermögen der Gase geändert würde. Es wäre das nicht ohne Analogieen, unterliegen doch eigentlich alle bekannten Leiter, insofern sie vom Strom erwärmt werden, ähnlichen Einwirkungen auf ihr Leitungsvermögen, das sich für stärkere Ströme bei Metallen kleiner, bei den Electrolyten grösser herausstellt.

Freilich war an thermische Einwirkungen auf das Leitungsvermögen bei den schwachen hier in Rede stehenden Strömen nicht zu denken, und ich ging daher nur zögernd daran, die folgende Modification des Apparates herzustellen (Fig. 6), mit der die Frage entschieden werden sollte. Der Gehäusecylinder *G* wurde auf so hohe Glasfüsse gesetzt, dass sein unterer Rand 347 mm über der Ebene der den Brenner tragenden Messingplatte *T* lag. Einer der früher benutzten Aufsätze, der am Umterrande etwas erweitert worden war, wurde am oberen Ende von *G* durch Glasstäbe so befestigt, dass er es von obenher etwas umfasste, ohne es doch zu berühren. Der Aufsatz trug ein Deckelpaar aus

Mittelgewebe,  $D_4$ ,  $D_5$ . Unterhalb  $G$  stand ein engerer Cylinder  $C$  von 230 mm Durchmesser und 305 mm Höhe, der mit seinem obersten Theil etwas in  $G$  hineinragte und dort gleichfalls ein Deckelpaar  $D_1$ ,  $D_2$  trug, dessen beide Gewebe

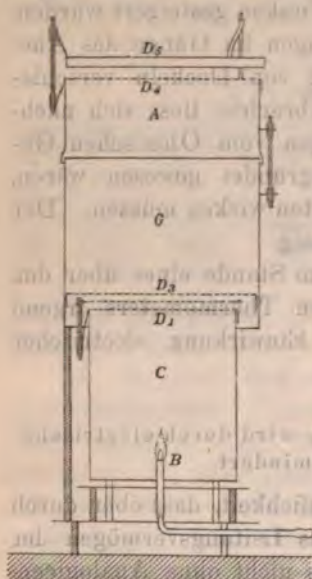


Fig. 6.

etwa 12 mm voneinander abstanden. In etwa dem gleichem Abstände über  $D_2$  befand sich noch ein dritter Deckel,  $D_3$ , der in passender Höhe an  $G$  angelöthet war. Auch diese drei Deckel waren von mittlerem Gewebe. Unter  $C$  befand sich endlich der Brenner  $B$ . Dieser Apparat, der als Doppelapparat bezeichnet werden könnte, wurde nun in folgender Weise benutzt. Der Strom zwischen  $D_4$  und  $D_5$  wurde gemessen, und zwar so, dass  $D_4$  auf dem Potential  $O$  gehalten und mit Electrometer und Widerstand  $w$  verbunden,  $D_5$  durch die Batterie geladen wurde. Dabei wurde  $D_2$  bald wie alle anderen Theile zur Erde abgeleitet, bald durch eine Hilfsbatterie geladen. Die Frage war, ob der im zweiten Falle zwischen den Deckeln des unteren Systems übergehende Strom eine Wirkung auf den oberen ausüben würde. Es ergab sich, dass durch die Strömung im unteren System jene im oberen stets erheblich vermindert wurde. Dieser Erfolg blieb niemals aus, obgleich die schon wiederholt erwähnten Schwankungen in der Einstellung des Electrometers bei der neuen Anordnung sich noch viel fühlbarer machten.

36. Um zu zeigen, in welcher Weise die Beobachtungen angestellt wurden, setze ich die folgende Reihe hierher:

17. November 1881.

Doppelapparat;  $B$  — isolirt;

$D_2$  abwechselnd geladen (30 Elemente) und abgeleitet;



$D_5$  — geladen — 10 Elemente;

$D_4 - 10_3$  — Electrometer.

$D_2$	$D_{4+}$	$D_{4-}$	$D_{4+} - D_{4-}$	$D_2$	$D_{4+}$	$D_{4-}$	$D_{4+} - D_{4-}$
$O$	+345	-345	690	$O$	+427	-436	863
$Z_{30}$	127	124	251	$K_{30}$	110	131	241
$O$	379	371	750	$O$	433	440	873
$Z_{30}$	122	125	247	$K_{30}$	107	131	238
$O$	407	413	820	$O$	415	400	815
$Z_{10}$	122	125	248	$K_{30}$	110	136	246

Wir sehen also, dass durch den im unteren System erregten Strom die Intensität des gemessenen auf weniger als den dritten Theil seines ursprünglichen Betrages reducirt wird. Zwei ähnliche, doch weniger ausgedehnte Reihen geben das nämliche Resultat.

Auch wenn in dem Strome des unteren Deckelsystems nur 10 Elemente thätig waren, verminderte sich der Strom im oberen schon beträchtlich.

18. November 1881.

Anordnung genau wie bei der Reihe vom 17. November 1881, nur wird jetzt  $D_2$  nur durch 10 Elemente geladen,  $D_5$  dagegen durch 17:

$D_2$	$D_{4+}$	$D_{4-}$	$D_{4+} - D_{4-}$	$D_2$	$D_{4+}$	$D_{4-}$	$D_{4+} - D_{4-}$
$O$	+919	-939	1858	$O$	+851	-791	1642
$Z_{10}$	646	445	1091	$K_{10}$	393	505	898
$O$	1017	970	1987	$O$	836	711	1547
$Z_{10}$	593	412	1005	$K_{10}$	392	455	847
$O$	860	814	1674	$O$	727	702	1429
$Z_{10}$	533	376	909	$K_{10}$	415	508	924

37. Auch wenn der Deckel  $D_3$  entfernt,  $D_2$  zur Erde abgeleitet und das System  $CD_1$  geladen wurde, trat eine Verminderung des Stromes durch die Oberfläche von  $D_4$  ein, die sich in allen angestellten Beobachtungsreihen, sechs an der Zahl, deutlich zu erkennen gab. Doch wurde der Vorgang dadurch etwas complicirt, dass der Strom des unteren Systems sehr stark auf die electrostatische Ladung der Gase im oberen Theil des Apparates einwirkte. Es hätte daher in diesem Fall der Einwurf gemacht werden können, dass die schwächere Electricitätsaufnahme durch  $D_4$  ihren Grund in der starken electrostatischen Ladung der Gase habe,



nicht aber unmittelbar darin, dass die Gase im unteren System schon einen Strom geleitet hätten. Solchem Einwand musste um so mehr vorgebeugt werden, als durch Herwig<sup>1)</sup> die Hypothese aufgestellt worden ist, dass die Erscheinungen der Unipolarität und die Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz innerhalb der Flamme auf freie Electricität zurückzuführen seien, und ich fügte deshalb den dritten Deckel zum unteren System hinzu, der es symmetrischer gestaltete, sodass die Gase nur mit geringer Ladung aus ihm austreten.

Uebrigens liess sich auch ohne Anwendung des dritten Deckels,  $D_3$ , beweisen, dass es nicht die freie Electricität in den Gasen ist, welche die Elektrizitätsaufnahme durch  $D_4$  schwächt. Die folgende Beobachtungsreihe bietet dazu das Mittel:

12. November 1881.

Doppelapparat,  $D_3$  ist entfernt.

$B$  — isolirt:  $CD_1$  — Erde oder geladen durch  $Z_4$ ;

$D_2$  —  $G$  — Erde:  $D_4$  —  $\kappa_3$  — Electrometer:

$D_5$  — geladen — 10 Elemente.

$CD_1$	$D_{4+}$	$D_{4-}$	$D_{4+} - D_{4-}$	$D_{4+} \div D_{4-}$	$D_{4+}$	$D_{4-}$	$D_{4+} - D_{4-}$	$D_{4+} + D_{4-}$
$O$	+435	-376	811	59	+281	-218	499	63
$Z_4$	380	353	733	27	252	233	485	19
$O$	350	328	678	22	271	217	488	54
$Z_4$	307	272	579	35	251	225	476	26
$O$	305	250	555	55	276	214	490	62
$Z_4$	269	246	515	23	233	218	451	15

Die Zahlen der Columnne  $D_+ + D_-$  geben an, um wieviel, dem absoluten Werthe nach, die Electricitätsaufnahme durch  $D_4$  bei positiv geladenem  $D_5$  grösser ist als bei negativ geladenem, da aber dieser Unterschied die Folge der electrostatischen Ladung der Gase ist, so können die Zahlen als Maass der letzteren dienen. Will man die Resultate für geladenes und ungeladenes  $CD_1$  mit einander vergleichen, so muss jede Zahl mit dem Mittel aus der nächstfolgenden und nächstvorhergehenden combinirt werden. Verfährt man so, so findet man, dass sowohl  $D_+ + D_-$  (d. h. die Ladung

1) Herwig, Wied. Ann. 1. p. 516. 1877.

der Gase) als auch  $D_+ - D_-$  (d. h. die Einströmung durch  $D_4$ ) kleiner sind, wenn im unteren Deckelsystem ein Strom besteht. Also wird die Verminderung der Einströmung nicht durch die gesteigerte Ladung der Gase, sondern lediglich dadurch bedingt, dass diese, ehe sie nach  $D_4$  gelangten, schon bei ihrem Durchgange durch die unteren Deckel einen Strom zu leiten hatten.

Die positive Electricität, welche in der mitgetheilten Beobachtungsreihe bei zur Erde abgeleitetem  $CD_1$  gefunden wurde, ist lediglich jene der Zimmerluft, die natürlich auch in das Innere des Apparates dringt. Die Anzahl der Elemente, mit denen  $CD_1$  geladen wurde, war absichtlich so gewählt, dass die Wirkung dieser ursprünglich vorhandenen Luftpolelectricität möglichst aufgehoben wurde.

38. Es wurde im Anschluss an die Versuche mit dem Doppelapparat nochmals untersucht, ob etwa durch den Vorgang der Leitung im unteren System eine Art von Reibung erzeugt würde, welche ihrerseits die Ursache aller beobachteten Erscheinungen sein könnte. Der Plan, nach welchem die Untersuchung geführt wurde, war dieser: Man kann die Verminderung der Stromstärke im oberen System durch Ströme im unteren, welche durch das Vorstehende zur Genüge erwiesen ist, mit der Verminderung vergleichen, welche das Hinzufügen eines neuen, vierten Deckels zum unteren System bewirkt, und so annähernd eine Vorstellung von der Grösse gewinnen, welche die hypothetische, der Electricitätsleitung entspringende Reibung haben müsste, wenn sie die Erscheinungen erklären sollte. Wird ausserdem das Verhältniss, in welchem die Aufstauung durch Leitung zu jener durch Hinzufügen eines neuen Deckels steht, auf irgend eine Art direct bestimmt, so wird sich entscheiden lassen, ob sie im Stande ist, die ihr zugeschriebene Wirkung zu üben.

Was zunächst den letzten Punkt betrifft, so wurde schon bemerkt, dass die peripherischen Theile eines Deckels stärker von den Gasen getroffen werden müssen, wenn sich der Reibungswiderstand in der Mitte des Deckels vermehrt. Das lässt sich auch an den electricischen Vorgängen nachweisen. Als nämlich der obere Theil des Doppelapparates mit nie-

drigen Glasfüßen versehen und nach Entfernung des unteren Theiles über  $B$  gesetzt, auf  $A$  aber der in der Mitte ausgeschnittene Grobdeckel gelegt und das Loch abwechselnd durch die beiden § 23 erwähnten kleinen Deckelchen ausgefüllt wurde, zeigte sich die Electricitätsaufnahme durch den Grobdeckel stärker, wenn das feine Deckelchen in der Mitte hing.

21. November 1881.

Der obere Theil des Doppelapparates, mit niedrigen Füßen versehen, wird benutzt;

$B'$  — geladen;  $G$  — Erde;  $A$  — Grobdeckel mit Loch —  $v$  — Electrometer;  $J'$  abwechselnd von Mittel- oder Feingewebe.

$J'$	$B-K_{20}$	$B-Z_{20}$	$J'$	$B-K_{20}$	$B-Z_{20}$
	$A$	$A$		$A$	$A$
Mittelgewebe	+590	—	Mittelgewebe	+610	—598
Feingewebe	695	—693	Feingewebe	669	663
Mittelgewebe	581	629	Mittelgewebe	—	637
Feingewebe	677	666			

Auch wenn  $B$  isolirt ist, und die Electricität zwischen zwei Deckeln verschiedenen Potentials ausgetauscht wird, lassen sich dieselben Verhältnisse mit Hülfe der folgenden Anordnung nachweisen (Fig. 7): Auf  $A$  wird ein Mitteldeckel  $D_1$  gelegt, über ihm isolirt der Grobdeckel  $D_2$  angebracht, dessen Oeffnung jetzt aber auf 116 mm erweitert ist. Auf die Mitte von  $D_1$  ist ein Weissblechcylinder gestellt, in den ein Deckelchen  $J'$  von 96 mm Durchmesser aus Mittelgewebe gehängt werden kann. Wird dann der Grobdeckel  $D_2$  geladen und gemessen, wieviel Electricität durch ihn ausströmt, so findet sich die Ausströmung am geringsten, wenn  $J'$  ganz fehlt, stärker, wenn  $J'$  eingehängt ist, und sie kann noch gesteigert werden, wenn auf  $J'$  noch ein zweites Deckelchen von gleichem Durchmesser und Gewebe gelegt wird. Nur für diesen letzten Fall will ich eine Beobachtungsreihe vom 26. November 1881 anführen. Die Gewebe der beiden Deckelchen waren dabei 17 mm voneinander entfernt.

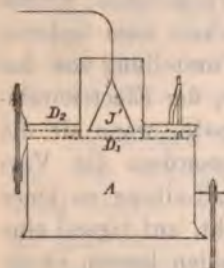


Fig. 7.



	$D_{2+}$	$D_{2-}$	$D_{2+} - D_{2-}$
$J'$ doppelt . .	+754 E.	-725 E.	1479 E.
$J'$ einfach . .	750	738	1488
$J'$ doppelt . .	818	864	1682
$J'$ einfach . .	876	845	1721
$J'$ doppelt . .	980	865	1845
$J'$ einfach . .	976	780	1756

Im Mittel aus diesen Messungen ist die Zahl  $D_2$  um 80 E. grösser, wenn  $J'$  verdoppelt wird, oder um 4,7 Proc. desjenigen Betrages, den sie bei einfachem  $J'$  hat. Genau denselben procentischen Werth ergab eine zweite, gleiche Beobachtungsreihe.

Bei derselben Anordnung des Apparates kann man aber auch die entsprechende Wirkung bestimmen, welche ein zwischen dem Deckelchen  $J'$  und  $D_1$  übergelender Strom äussert. Es ist dazu nur nöthig,  $J'$ , das durch Glasstäbe gehalten wird, mit dem Pol einer Batterie zu verbinden. Der Versuch ergab:

23. November 1881.

$B$  - isolirt;  $G + A + D_1$  - Erde;  $D_2$  - geladen - 10 Elemente -  $w_3$ ;  
 $J'$  - abgeleitet oder geladen -  $K_{30}$ .

$J'$	$D_{2+}$	$D_{2-}$	$D_{2+} - D_{2-}$	$J'$	$D_{2+}$	$D_{2-}$	$D_{2+} - D_{2-}$
$O$	-819	+831	-1650	$O$	-864	+823	-1687
$K_{30}$	851	857	1708	$K_{30}$	842	823	1665
$O$	860	873	1733	$O$	824	781	1605
$K_{30}$	880	865	1745	$K_{30}$	784	780	1564
$O$	885	844	1729	$O$	773	746	1519
$K_{30}$	867	845	1712	$K_{30}$	743	714	1457

Danach wären die Gase durch den Leitungsvorgang zwischen  $J'$  und  $D_1$  wirklich etwas von der Mitte nach der Peripherie gedrängt worden. Berechnet man nämlich die entsprechende Zunahme der Ausströmung durch  $D_2$  in gleicher Weise, wie bei der vorigen Reihe in Procenten der Gesamtströmung, so findet man 0,3 Proc. Bei drei weiteren Versuchsreihen von gleichem Umfang ergaben sich im Mittel Vergrösserungen von + 0,2, - 0,2, + 0,2 Proc. Man wird kaum geneigt sein, zuzugeben, dass hierdurch die hypothetische Reibung beim Vorgang der Electricitätsleitung ex-

wiesen sei. Wenn sie aber existiren sollte, so ist jedenfalls der Widerstand, den sie dem Aufsteigen der Flammengase entgegensetzt, höchstens der 15te Theil von jenem, welchen in der vorausgehenden Versuchsreihe das Hinzufügen eines zweiten Deckelchens zu  $J'$  verursacht, und unzureichend, um die Erscheinungen hervorzubringen, die erklärt werden sollen.

39. Um das zu zeigen, wurde der Doppelapparat wieder zusammengesetzt und die Aenderung gemessen, welche die electriche Strömung im oberen System erfuhr, wenn das untere noch um einen vierten Deckel von Mittelgeflecht vermehrt wurde, der den Querschnitt von  $G$  gerade ausfüllte und auf  $D_3$  gelegt wurde. Sein Gewebe war dann 25 mm von  $D_3$  entfernt. Der Versuch ergab:

29. November 1881:

Doppelapparat;  $B$  — isolirt;  $D_3$  — geladen — 20 Elemente;  $D_4$  — „  
— Electrometer; alle anderen Theile sind zur Erde abgeleitet, das untere System besteht abwechselnd aus 3 oder 4 Deckeln.

unteres System	$D_4 +$	$D_4 -$	$D_4 + - D_4 -$
3 Deckel	+ 713	- 655	1368
4 Deckel	497	438	935
3 Deckel	694	636	1330
4 Deckel	532	429	961
3 Deckel	710	690	1400
4 Deckel	493	426	919

Hiernach wird die Stromintensität im oberen System in dem Verhältniss 1:0,695 vermindert durch den Zusatz des vierten Deckels, dagegen durch das Bestehen eines Stromes von 30 Elementen im unteren System (§ 36) in dem Verhältniss 1:0,303, d. h. in viel höherem Grade, während die Aufstauung durch die Stromleitung im unteren System nach den Ermittlungen des vorigen Paragraphen weit hinter jener durch den vierten Deckel zurückstehen müsste.

40. Erscheint somit die Möglichkeit ausgeschlossen, dass wir es mit mittelbaren Wirkungen (§ 7) zu thun haben könnten, so zwingen die Versuche mit dem Doppelapparat zu der Annahme, dass die Gase, indem sie dem Strom im unteren System als Leiter dienen, einen beträchtlichen Theil ihres Leitungsvermögens dauernd einbüßen und daher schlechter leitend

das obere System gelangen, als in dem Falle, wo im unteren System kein Strom besteht. Man sieht ferner aus den Versuchen des Paragraphen 36, dass diese theilweise Vernichtung des Leitungsvermögens für stärkere Ströme bedeutender ist, und man wird sich auch denken müssen, dass es mit der Zeit zunimmt, solange die Gase dem Einfluss des zerstörenden Stromes unterworfen sind. Danach würde das Leitungsvermögen der Gase, während sie zwischen den Deckeln des unteren Systems in die Höhe steigen, durch den Strom desto mehr geschwächt, je mehr sie sich  $D_3$  nähern, und die Grösse  $K$  wird eine Function der Stromstärke. Da nun aber Vorzeichen und Menge der freien Electricität, welche in den über  $D_3$  aufsteigenden Gasen enthalten ist, wesentlich von dem Verlaufe von  $K$  zwischen den Deckeln abhängt, so steht zu erwarten, dass die freie Electricität in den Gasen sich mit wachsender Stromstärke in complicirter Weise ändern wird. Um das zu untersuchen, wurde  $D_4$  mit dem Electrometer verbunden, je drei Minuten lang der Einwirkung der Gase überlassen, und dann der Stand des Electrometers abgelesen, während  $D_2$  bald zur Erde abgeleitet, bald bis zu Potentialen verschiedener Grösse geladen wurde. Der Versuch ergab:

$A$	$A'$	$D_2$	$A$	$A'$	$D_2$	$A$	$A'$
- 6	—	$O$	+ 14,5	—	$O$	—	—
- 148,5	- 145,5	$Z_5$	+ 49	+ 28,5	$O$	+ 34,5	—
- 93	- 93,5	$Z_{10}$	+ $\infty$	+ $\infty$	$K_5$	+ 121	+ 82,5
+ 3,5	—	$O$	+ 31,5	—	$Z_5$	+ 104,5	+ 62,5
- 87	- 94,5	$Z_{10}$	+ $\infty$	+ $\infty$	$O$	+ 46	—
+ 107,5	+ 96,5	$Z_5$	- 14	- 46	$Z_5$	+ 115	+ 67
+ 15	—	$O$	+ 33	—	$K_5$	+ 127	+ 78
+ 101	+ 88	$Z_3$	- 19,5	- 54,5	$O$	+ 51	—
- 67	- 78	$Z_{10}$	+ $\infty$	+ $\infty$	$K_5$	+ 106,5	+ 54,5
+ 9	—	$O$	+ 38	—	$Z_5$	+ 143	+ 91
- 91,5	- 102,5	$Z_{10}$	+ $\infty$	+ $\infty$	$O$	+ 53	—
+ 100,5	+ 88	$Z_5$	- 4,5	- 39			
+ 14,5	—	$O$	+ 32,5	—			

Das Zeichen +  $\infty$  bedeutet, dass die Ablenkung am Electrometer + 300 Scalentheile überschritt.

In der Columnne  $A'$  sind die Differenzen zwischen den



beobachteten Ablenkungen und den durch Interpolation berechneten, welche beobachtet worden wären, wenn  $D_2$  zur Erde abgeleitet gewesen wäre, angegeben. Die Zahlen  $A'$  repräsentiren also den Einfluss der freien Electricität, mit welcher die Gase durch den Strom im unteren System beladen sind. Wie man sieht, ist sie für kleine electromotorische Kräfte der Ladung von  $D_2$  gleichnamig, wechselt aber ihr Vorzeichen, wenn die electromotorischen Kräfte zunehmen, und da der Vorzeichenwechsel für positive Ladungen von  $D_2$  später eintritt, so kann man, wie die dritte Gruppe der Beobachtungen zeigt, bei passend gewählter Zahl der Elemente fast die nämliche Electrisirung der Gase hervorbringen, wenn man  $D_2$  durch den positiven, und wenn man es durch den negativen Pol ladet. In dem Vorzeichenwechsel der Electrisirung bei wachsender electromotorischer Kraft documentiren sich deutlich die Aenderungen des Leitungsvermögens, welche durch den Strom selbst hervorgerufen werden. Worin der Grund für die Ungleichheiten bei positiver und negativer Ladung von  $D_2$  und besonders für die auffallend grossen Werthe bei der Ladung durch den Zinkpol von zehn Elementen liegt, ist für jetzt nicht zu entscheiden. Vielleicht liegen hier unipolare Erscheinungen vor, doch wurden solche bei diesen Versuchen sonst nicht wahrgenommen.

41. Wenn nun nach allem Vorstehenden angenommen werden muss, dass das Leitungsvermögen der Gase, während ein Strom hindurchgeschickt wird, abnimmt, und um so mehr, je stärker er ist, so ergibt sich als einfache Folgerung hieraus, dass die Stromintensitäten nicht mehr den electromotorischen Kräften proportional sein können, sondern für grössere electromotorische Kräfte kleiner ausfallen müssen, als der Proportionalität entsprechen würde. Jene Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze, von denen diese ganze Untersuchung ausging, würden also durch von der Stromintensität abhängige Aenderungen im Leitungsvermögen erklärt sein und als nur scheinbare angesehen werden dürfen.

Dabei ist aber, wenn sich die Electroden nicht in gleicher Höhe befinden, ein Unterschied zwischen der oberen und

unteren zu machen. Der letzteren werden unausgesetzt frische Gase zugeführt, welche dem Strome noch nicht unterlagen, hier ist also die Aenderung des Leitungsvermögens nicht direct zu bemerken und kann sich nur durch Modification der electrostatischen Ladung der Gase zwischen den Electroden fühlbar machen. Für die obere Electrode dagegen tritt die Aenderung des Leitungsvermögens unmittelbar in Wirksamkeit.

42. Auch wenn ein Strom durch die Flamme selbst geführt wurde, machte sich eine Abnahme des Leitungsvermögens in den aufsteigenden Gasen bemerkbar. Bei den Versuchen hierüber wurde der obere Theil des Doppelapparates, auf niedrigen Füßen stehend, benutzt (Fig. 8).

Der früher im unteren Theile von *G* festgelöthete Deckel *D*<sub>3</sub> war jetzt am oberen Rande angebracht, auf *A* lag dasselbe Deckelpaar, wie bei früheren Versuchen, *D*<sub>4</sub>, *D*<sub>5</sub>. Es wurden verschiedene Electrodenpaare benutzt: Das erste Paar bestand aus zwei Platinblechen, je 150 mm lang, 29 mm breit, die gebogen waren, wie es die Figur bei *EE* zeigt, und die Flamme mit Ausnahme ihres untersten Endes der ganzen Länge nach, etwa auf 80 bis 900 mm zwischen sich hatten. Unten glühten sie fast weiss, oben nur schwach roth.

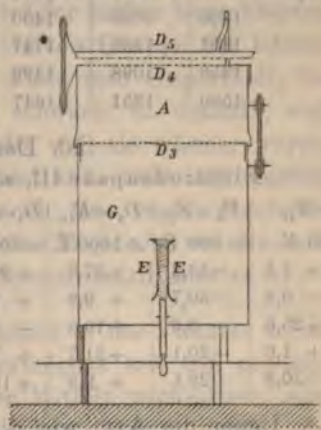


Fig. 8.

Weil die Bleche bei dieser Anordnung der Flamme gar zu viel Wärme entzogen, benutzte ich sie später in der Art, dass ich ihre Breitenrichtung der Flammenaxe parallel stellte und nur das freie Ende in die Flamme brachte (Electrodenpaar II). So wurde wenigstens nur nach einer Seite Wärme abgeleitet; die Bleche glühten unten weiss, oben hellroth. Um wo möglich noch weniger Wärme zu verlieren, benutzte ich drittens ein Paar Bleche, 28 mm lang, 17 mm breit, die von möglichst

dünnen Platindrähten gehalten wurden. Sie glühten weiss. Die Versuchsergebnisse waren die folgenden:

18. December 1881.

$B$  — isolirt.  $G$  — Erde:  $D_1 - K_1$  — Electrometer:  $D_3$  — geladen durch 10 Elemente: den Strom in der Flamme gibt eine Batterie von 30 Elementen.

Electrodenpaar I.

$D_3 - K_1$	$D_3 - Z_1$	$D_3 - K_2$	$D_3 - Z_2$	$D_3 - K_3$	$D_3 - Z_3$	in d. Flamme
$D_1 = -1475$	-1582	-1368	-1228	-1484	-1152	kein Strom
771	772	1147	572	1127	703	Strom
1441	1189	1419	1312	1490	1097	kein Strom
823	871	1064	642	1117	828	Strom
1507	1228	1230	1217	1365	972	kein Strom

Electrodenpaar II.

$D_3 - K_1$	$D_3 - Z_1$	$D_3 - K_2$	$D_3 - Z_2$	$D_3 - K_3$	$D_3 - Z_3$	
$D_1 = -1334$	-1221	-1677	-1497	+1768	-1568	kein Strom
1220	1040	1400	1567	1559	1447	Strom
1351	1161	1747	1640	1596	1623	kein Strom
1358	1095	1499	1536	1380	1434	Strom
1330	1351	1647	1616	1716	1601	kein Strom

20. December 1881.

Electrodenpaar III. sonst wie bei den vorigen Reihen.

$D_3 - K_1$	$D_3 - Z_1$	$D_3 - K_2$	$D_3 - Z_2$	$D - Z_1$	$D - K_1$	$D - Z_2$	in d. Flamme
$+900 \text{ E.}$	$-900 \text{ E.}$	$-1000 \text{ E.}$	$-800 \text{ E.}$	$-800 \text{ E.}$	$+1000 \text{ E.}$	$-900 \text{ E.}$	
$\Delta D_1 = 1.4$	-13.2	-37.3	-27.4	-22.8	-33.2	-32.9	kein Str
- 0.6	-30.7	- 9.9	- 7.7	- 4.5	-10.1	- 4.5	Strom
$+25.6$	- 9.6	-19.8	- 2.7	-18.7	-23.2	$+28.1$	kein Str
$+ 1.6$	$-20.1$	$+31.7$	- 7.1	- 7.6	- 8.8	-11.1	Strom
$+20.3$	-22.1	- 9.9	-15.6	- 5.1	- 2.4	$+23.1$	kein Str

Ueber die Art, wie diese Versuche ausgeführt wurden, ist noch zu bemerken, dass jeder einzelnen Zahl nur halb so viel Umkehrpunkte zu Grunde liegen, als den gewöhnlichen Messungen, und dass die einzelnen Bestimmungen in Intervallen von drei Minuten statt wie sonst von zehn Minuten) auf einander folgten. Während der zweiten Hälfte jeder Reihe war die Richtung des Flammenstromes jener entgegengesetzt, die er während der ersten Hälfte gehabt hatte. Da bei Anwendung der Electroden III die Aenderungen der Einströmung nur kleine waren, so habe ich der einzelnen Beobachtungsgruppen an der Ein-



stellung nichts geändert und mich begnügt, in der Tabelle die Abweichungen der Electrometernadel von der Ruhelage unter der Bezeichnung  $AD_4$  anzuführen: Ein Scalentheil entspricht 5,85 Einheiten. Das positive Vorzeichen bedeutet, dass der aus der Abweichung berechnete Betrag der Anzahl von Einheiten, welche über jeder Zahlengruppe angegeben ist, dem absoluten Werthe noch hinzugefügt werden muss.

Die Nadel des Electrometers war bei diesen Beobachtungen ausserordentlich unruhig, bei der letzten mitgetheilten Beobachtungsreihe z. B. war die mittlere Entfernung der beiden äussersten bei Bestimmung jeder einzelnen der 35 Zahlen notirten Umkehrpunkte 64 Scalentheile. Dennoch ergibt sich bei den beiden ersten Reihen überall deutlich die Verminderung des Leitungsvermögens durch den Flammenstrom wenn man jede Zahl mit dem Mittel der beiden benachbarten vergleicht. In der dritten und vierten Gruppe der letzten Reihe finden sich allerdings drei Fälle vom Gegentheil, die Wirkung ist überhaupt nur noch schwach, ob deshalb, weil die Electroden kleiner, oder deshalb, weil sie wärmer waren, als in den anderen Versuchen, lässt sich nicht entscheiden. Mit den Electroden III wurde noch eine zweite Beobachtungsreihe angestellt, welche dasselbe Ergebniss wie die mitgetheilte lieferte und nur einen Ausnahmefall aufwies.

43. Endlich kann man aber schon in der Flamme selbst die Verminderung des Leitungsvermögens mit den gewöhnlich bei Flammenströmen benutzten Mitteln nachweisen; man braucht dazu zwei Stromkreise, einen oberen, in den ein empfindliches Galvanometer geschaltet ist, und einen unteren, durch welchen das Leitungsvermögen geschwächt werden soll. Als unteres Electrodenpaar wurde das dritte der vorigen Versuche, als oberes zwei kleine rechteckige Platinbleche, 16 mm lang, 10 mm breit, gleichfalls an möglichst dünnen Drähten befestigt, benutzt. Um Abzweigungen vom unteren Strome durch die Galvanometerleitung zu verhindern, waren die Electroden so angeordnet, dass die Ebenen der oberen jene der unteren kreuzten, und der Zweck wurde soweit erreicht, dass beim Commutiren eines Stromes von zehn Ele-

menten im unteren Kreise die Einstellung des Galvanometers sich um weniger als einen Scalentheil änderte.

Zur Ermittlung der Stromstärken im oberen Kreise wurden stets durch Commutiren die Ablenkungen nach beiden Seiten bestimmt, sodass die Zahlen der folgenden Tabelle die doppelten Ablenkungen geben. In den oberen Stromkreis waren vier Leclanché-Elemente geschaltet, in den unteren kleine Daniell'sche Elemente, zuerst 30, später 10.

28. December 1881.

30 Daniell im unteren Kreise				10 Daniell im unteren Kreise			
I		II		I		II	
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
45	33	55	44	58	55	59	55
46	39	57	50	63	56	58	55
50	41	63	50	62	55	58	53
57	43	63	51	60	56	58	55
57	44	67	50	62	55	58	54
57		62	50	59		56	

In den Columnen *a* stehen die Werthe der doppelten Ablenkung für den Fall, dass im unteren Kreise kein Strom bestand, unter *b* jene für den Fall, dass ein Strom hindurchgeschickt wurde. Die Gruppen I und II unterscheiden sich dadurch, dass in ihnen der untere Strom entgegengesetzte Richtung hatte.

44. Es war von Interesse, die Grösse der Abweichung vom Ohm'schen Gesetz beim unteren Strome mit der Verminderung des Leitungsvermögens, welche durch den oberen angezeigt wurde, zu vergleichen. Es ergab sich, dass die von einem Leclanché-Element und von zehn Elementen, deren *EK* 8,02 mal so gross war, im unteren Kreise erregten Ströme sich verhielten wie 1:1,70. Die Verminderung des Leitungsvermögens zwischen den oberen Electroden, welche der Strom der zehn Elemente, durch den unteren Kreis gesendet, verursachte, war aber nur 0,15 des ursprünglichen Betrages, die Galvanometerablenkung verkleinerte sich nämlich in dem Verhältniss 1:0,85. Diese Abnahme des Leitungsvermögens ist also viel kleiner als die, welche erforder-



lich wäre, um die beobachtete Abweichung vom Ohm'schen Gesetz zu erklären.

Nach den Versuchen mit dem Doppelapparat scheint bei den Flammgasen in höheren Lagen ein ähnliches Missverhältniss zwischen der beobachteten dauernden Veränderung des Leitungsvermögens und den Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze nicht zu bestehen.

45. Ehe ich diesen Abschnitt schliesse und zur Beschreibung anderer, zum Theil entgegengesetzter Erscheinungen übergehe, halte ich es nöthig, zu betonen, dass bei allen Versuchsreihen, auch bei den im Texte gar nicht erwähnten, welche unter den in diesem und dem vorigen Abschnitt näher beschriebenen Bedingungen ausgeführt worden sind, die Resultate stets genau die beschriebenen waren, nicht nur im Mittel aus jeder Versuchsreihe, sondern in aller Strenge für jede einzelne Messung einer jeden Versuchsreihe. Die einzigen Ausnahmen sind die im 42. Paragraphen ausdrücklich erwähnten bei der Beobachtungsreihe mit Electrodenpaar III.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

#### V. *Theorie der electrochemischen Experimente des Hrn. Guébbard; von W. Voigt.*

In einer Reihe von im Laufe der letzten drei Jahre veröffentlichten Aufsätzen<sup>1)</sup> behandelt Hr. Guébbard eine eigenthümliche Gattung electrochemischer Versuche, die er (an verschiedenen Stellen mit ähnlichen Worten) in einer seiner letzten Publicationen so charakterisirt:

„Stellt man einer horizontalen, sehr dünnen, genau durch die Wände einer electrolytischen Zelle<sup>2)</sup> begrenzten Metall-

1) A. Guébbard, *Compt. rend.* **90**, p. 984 u. 1124. 1880. **93**, p. 582 u. 792. 1881. u. **94**, p. 437 u. 851. 1882. *Journ. de phys.* (2) **1**, p. 205. 1882. *L'Électricien* 1882.

2) Hr. Guébbard benutzt als Flüssigkeit eine Lösung von essigsaurem Blei und Kupfer.



platte eine beliebige Zahl von verticalen cylindrischen<sup>1)</sup> Electroden gegenüber, so stellen die entstehenden Farbenringe<sup>2)</sup> mit sehr grosser Annäherung das theoretische System der equipotentiellen Linien dar, welches sich ergeben würde, wenn man dieselben Electroden direct auf eine durch die gleichen Grenzen begrenzte leitende Ebene aufsetzte.“

„Einige experimentelle Vorsichtsmaassregeln machen die Annäherung zum mindesten gleich der der besten Zeichnungen, und es bietet sich kein Hinderniss mehr, dass ein Process, der mittelst aller bekannten Thatsachen controlirt worden ist, dazu dient, diejenigen Fälle empirisch zu lösen, welche den Hilfsmitteln der Analysis entgehen.“

Dass der Schluss, welchen Hr. Guébhard an seine Versuche knüpft, — als wären die von ihm erhaltenen isochromatischen Linien identisch mit den Curven constanten Potentials, die einer Stromverzweigung in der Metallplatte entsprechen — irrig ist, bedarf wohl keines Beweises, denn es ist ohne weiteres klar, dass die chemische Wirkung des Stromes von dem absoluten Werthe des Potentials gar nicht abhängig ist<sup>3)</sup>; aber die Versuche sind so hübsch und einfach, dass es vielleicht nicht überflüssig erscheint, ihre Theorie zu entwickeln, um so mehr, als dieselbe recht einfach ist. Die Resultate sollen beiläufig mit den Behauptungen des Hrn. Guébhard verglichen werden.

Die nach dem oben mitgetheilten Verfahren erhaltenen isochromatischen Linien sind, genau wie bei dem analogen einfacheren Experiment, welches von Nobili<sup>4)</sup> angestellt und zuerst von Riemann<sup>5)</sup> theoretisch behandelt ist, die Curven gleicher Dichtigkeit des in die Metallplatte

1) Als Electroden werden dünne stählerne Nadeln empfohlen.

2) Um grosse Ausdehnung der Farbenscheinung zu erhalten, muss man eine Kette mit hoher Potentialdifferenz der Pole anwenden.

3) Die Notiz, welche Hr. Helmholtz in den Berl. Ber. vom 2. März 1882 in einem ähnlichen Sinne gibt, bedarf demgemäss ebenfalls einer Berichtigung.

4) Nobili, *Biblioth. univers. de Genève*. **33.** p. 302. **34.** p. 194. **35.** p. 261. 1879. Nobili benutzte übrigens bereits mitunter, genau wie Hr. Guébhard, mehrere Electroden.

5) Riemann, *Pogg. Ann.* **95.** p. 130. 1855.

hineingehenden Stromes. Von der Stromverzweigung in der Platte ist die Erscheinung fast vollständig unabhängig; die Leitungsfähigkeit derselben ist gegen die der Flüssigkeit so ausserordentlich gross, dass in ihr keine irgend merkliche Potentialdifferenz zu Stande kommen kann, selbst wenn sie eine sehr geringe Dicke hat. Es ist auch zu bemerken, dass, so sehr Hr. Guébhard an der citirten Stelle die geringe Dicke der Platte betont, diese ihm selbst nicht eine wesentliche Bedingung des Experiments ist, denn er berichtet an einer anderen Stelle<sup>1)</sup>, dass er eine Messingplatte von 10 und 18 cm Seite und 4 mm Dicke mit Erfolg benutzt habe. Ich werde demgemäss, ebenso wie Riemann, bei einer Theorie der Guébhard'schen Versuche die Aenderung des Potentials im Inneren der Platte vernachlässigen.

Ehe ich aber diese Theorie mittheile, will ich kurz das Wesentliche des Problems der Stromverzweigung in einer dünnen Platte recapituliren, um die oben angedeutete Vergleichung zu erleichtern.

Die Niveaucurven für die Strömung in einer ebenen Platte, die ich kurz die Kirchhoffschen nennen werde, sind gegeben durch:

$$U = C,$$

wenn  $C$  eine beliebige Constante und  $U$  eine Function ist, die innerhalb der Platte genügt der Gleichung:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0,$$

überall eindeutig und stetig ist, nur in den Zuleitungsstellen unendlich wird, wie der Logarithmus der Entfernung von denselben, und am freien Rande erfüllt:

$$\frac{\partial U}{\partial \nu} = 0,$$

wenn  $\nu$  die Normale auf der Randcurve bezeichnet. Ist die Platte aus mehreren verschiedenen Metallen zusammengesetzt, so ist längs der Grenzlinie zwischen dem  $h$ . und  $k$ . Stück:

$$\overline{U}_h - \overline{U}_k = E_{hk} \text{ d. h. constant:}$$

$$A_h x_h \frac{\partial \overline{U}_h}{\partial \nu} = A_k x_k \frac{\partial \overline{U}_k}{\partial \nu},$$

1) In dem Separatabdruck aus l'Électricien p. 23 Anm.

der Flüssigkeit oberhalb des Sattels durch die Grenze hindurchgeführt wird, mit  $\sigma$  bezeichnet, und  $\sigma$  die Leistungsfähigkeit des Sattels bezeichnet wird.

Für die Güte  $G$  einer Zelle können einige allgemeine Eigenschaften angegeben werden. Die in den Elektrodenstellen gebildeten Kurven der Stromlinien nähern sich kleinen Kreisen an, die in großer Entfernung verlaufen sie von Punkt zu Punkt, nähern sie sich den Hauptelementen, von denen sie abgehen, wieder an. Über der Grenze zweier benachbarten Zellen können sich Kurven schneiden, indem der Parameter  $C$  im  $Z$ -Raum in der Weise aneinander, wie die Stromlinien im  $W$ -Raum, die sich an der Grenze mit der Normale schneiden, sich verhalten, wie die Produkte aus Leistungsfähigkeit und Länge.

$$\log C_1 \cdot \log C_2 = \log \sigma_1 \cdot \log \sigma_2.$$

Die Stromlinien können angesetzt werden auf folgende Weise erfüllt sein.

Ist eine Funktion  $U$  gegeben, welche in der Flüssigkeit unendlich und stetig ist, nur an den Elektrodenstellen unendlich wird, wie in der obigen Entfernung, welche früher überlegt ist, so lautet die Bedingung:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial U}{\partial z} = 0.$$

an der Bodenfläche  $z = 0$  und  $z = 1$  gilt:

$$U = 0$$

an der Seitenwand  $x = 0$  zu nehmen ist —, deswegen an der freien Oberfläche  $z = 1$  für  $z = 0$ :

$$\frac{\partial U}{\partial z} = 0.$$

an der Seitenwand des Trages:

$$4, \quad \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

so geht  $\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial z}{\partial z}$  gleich einer Constanten gesetzt die Gleichung der Curven gleicher Stromlinien an der Metallplatte des Bodens, denn da dieselbe eine Niveauläche bildet, tritt die Strömung in  $x$  immer Richtung in sie ein.

$$5, \quad \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial z} = W \text{ oder } K$$



ist demnach die Gleichung der Guébbhard'schen isochromatischen Curven.

Um einige ihrer allgemeinen Eigenschaften zu finden, bedenke man, dass:

$$V = 0$$

die Niveauläche gibt, die in die Platte fällt, ein unendlich kleines  $V$  also die unmittelbar benachbarte, deren Gleichung sich demnach auch schreibt:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=0} \delta z = k,$$

wobei  $\delta z$  den senkrechten Abstand der zweiten von der ersten bezeichnet. Die Curven  $W = K$  sind also zugleich definirt durch  $\delta z = \text{Const.}$  und hieraus folgt, dass dieselben entweder geschlossene Curven sein müssen oder von Rand zu Rand in der Weise verlaufen, dass sie auf den Randelementen senkrecht stehen. Das letztere ergibt auch unmittelbar Gleichung (4) nach  $z$  differentiirt und darin  $z = 0$  gesetzt, woraus folgt  $\partial W / \partial v = 0$ . Die innerste geschlossene Curve eines jeden Systems ist aber nicht nothwendig ein unendlich kleiner Kreis, sondern kann eine Ellipse sein; sie befindet sich im allgemeinen nicht normal unter der betreffenden Einströmungsstelle, sondern an einem anderen Punkte, der gegeben ist durch:

$$\frac{\partial W}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial y} = 0.$$

Besteht der Boden aus mehreren Platten verschiedener Substanz, so ist das Potential für  $z = 0$  nicht mehr überall zu Null zu machen, sondern auf jedem Plattentheil einer anderen Constante gleich. Wir setzen es demgemäss zusammen aus dem oben bestimmten  $V$  plus einer anderen Function  $V'$ , die ausser der Hauptgleichung (1) und den Randbedingungen (3) und (4) noch erfüllt, dass im  $h$ . Plattentheil:

$$\text{für } z = 0 \quad V' = C_h$$

ist;  $V'$  ist dann das Potential der Strömung, die ohne Zuleitung von aussen in dem aus verschiedenen Metallen und einer Flüssigkeit gebildeten Element stattfindet.

Die Curven gleicher Stromdichte am Boden sind jetzt durch:

$$\left( \frac{\partial (V + V')}{\partial z} \right)_{z=0} = W + W' = K$$

gegeben. Um zu erkennen, wie sie sich über die Grenzen  $(h, k)$  fortsetzen, führen wir Coordinatenaxen  $\nu$  und  $\sigma$  senkrecht und parallel einem Grenzelement ein; es ist dann, da  $V$  stetig über die Grenze  $(h, k)$  verläuft:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_h}{\partial \nu} &= \frac{\partial W_k}{\partial \nu}, \quad \frac{\partial W_h}{\partial \sigma} = \frac{\partial W_k}{\partial \sigma} && \text{ist:} \\ \text{ctg}(W_h, \nu) &= - \frac{\frac{\partial W_h}{\partial \sigma} + \frac{\partial W'_h}{\partial \sigma}}{\frac{\partial W_h}{\partial \nu} + \frac{\partial W'_h}{\partial \nu}}, && \text{ctg}(W_k, \nu) = - \frac{\frac{\partial W_k}{\partial \sigma} + \frac{\partial W'_k}{\partial \sigma}}{\frac{\partial W_k}{\partial \nu} + \frac{\partial W'_k}{\partial \nu}}. \end{aligned}$$

Nun muss aber nothwendiger Weise  $W'$  in der Grenze selbst unendlich werden, denn längs derselben findet eine endliche Potentialdifferenz und demgemäss bei einem Ausgleich durch ein unendlich kurzes Wegelement eine unendliche Stromdichte statt; also muss auch  $\partial W'_h / \partial \nu = \partial W'_k / \partial \nu = \infty$  und daher, so lange  $W_h$  endlich ist, d. h. die Electroden in endlicher Entfernung von der Bodenplatte bleiben:

$$\angle W_h, \nu = \angle W_k, \nu = \frac{\pi}{2}$$

sein; d. h. aber an der Grenze zweier Metalle liegen die isochromatischen Curven der Grenzcurve parallel.

Wenn trotzdem Hr. Guébhard behauptet, das obige Brechungsgesetz für seine Curven durch Experimente erhalten zu haben, so weiss ich das nur dadurch zu erklären, dass bei seinen Versuchen die verschiedenen Metalle der Bodenplatte, die nicht zusammengelöthet, sondern nur aneinander gelegt waren<sup>1)</sup>, sich vielleicht sehr unvollkommen berührt haben. In einem solchen Falle würde die Stromdichte in der Grenze selbst nicht unendlich werden und sich die Möglichkeit einer Fortsetzung der isochromatischen Curven über die Grenze hinaus bieten, — freilich damit noch nicht die

1) Guébhard, Journ. de phys. l. c. p. 217. 1882. (Separatabzug p. 12).

der Giltigkeit des Brechungsgesetzes. Da sich aber Hr. Guébhard überhaupt nicht auf Messungen eingelassen hat, so ist wohl möglich, dass er aus der Beobachtung einer Brechung seiner Curven sogleich die Giltigkeit jenes Brechungsgesetzes geschlossen hat.

Dieses Brechungsgesetz wird aber in einem anderen von Hrn. Guébhard nicht beobachteten Falle giltig, nämlich dann, wenn über einer einfachen Platte durch eine dünne poröse Wand geschieden zwei verschiedene electrolytische Flüssigkeiten sich befinden. Denn da längs dieser Wand gilt:

$$V_h - V_k = E_{hk}, \text{ sowie } \kappa_h \frac{\partial V_h}{\partial \nu} = \kappa_k \frac{\partial V_k}{\partial \nu},$$

so ergibt sich auch:

$$W_h = W_k \text{ also } \frac{\partial W_h}{\partial \sigma} = \frac{\partial W_k}{\partial \sigma}, \text{ sowie } \kappa_h \frac{\partial W_h}{\partial \nu} = \kappa_k \frac{\partial W_k}{\partial \nu},$$

und daraus folgt das obige Gesetz, nur stehen an Stelle der Leitungsfähigkeiten der Metalle hier die der Flüssigkeiten.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen ist also eine gewisse Aehnlichkeit des Charakters der Guébhard'schen und der Kirchhoff'schen Curven nicht zu leugnen. Dass der Verlauf im einzelnen aber sehr erheblich verschieden ist, lässt sich leicht durch die Betrachtung specieller einfacher Fälle nachweisen.

Ich nehme zunächst die Flüssigkeit von der Dicke  $\delta$  nach den Seiten hin unbegrenzt und in ihr beliebig viele punktförmige Einstromungsstellen  $p_h$ , in den Punkten  $\alpha_h \beta_h \gamma_h$  angebracht.  $V$  hat dann nur die Bedingungen zu erfüllen, dass es überall eindeutig und stetig ist, mit Ausnahme der Einstromungsstellen, wo es unendlich wird wie die reciproke Entfernung, dass es in der ganzen Flüssigkeit:

$$(1) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0,$$

und an der unteren Grenze ( $z = 0$ ):

$$(2) \quad V = 0,$$

an der oberen ( $z = \delta$ ):

$$(3) \quad \frac{\partial V}{\partial z} = 0$$



macht. Die ersten beiden Bedingungen sind erfüllt, wenn  $V$  das Newton'sche Potential in allen Punkten  $p_h$  angebrachten Massen  $m_h$  und ausserdem beliebiger ausserhalb der Flüssigkeit supponirter ist. Diese letzteren sind, um die beiden letzten Bedingungen (2) und (3) zu erfüllen, in die Oerter der Spiegelpunkte zu legen, die den  $p_h$  entsprechen, wenn die beiden Ebenen  $z = 0$  und  $z = \delta$  spiegelnd gedacht werden, und zwar ist in den Bildern, die man durch Spiegelung in der Ebene  $z = 0$  erhält, die entgegengesetzte, in denen in der Ebene  $z = \delta$ , die gleiche Masse anzubringen wie in den Objectpunkten, denen sie zunächst entsprechen. Also gehören für die Spiegelpunkte in einem solchen System, das ich  $P_h$  nennen will, Massen und Coordinaten zusammen wie folgt:

$$\begin{array}{lll} z = \gamma_h, & + m_h, & \\ z = -\gamma_h, & - m_h, & z = 2\delta - \gamma_h, \quad + m_h, \\ & & = 2\delta + \gamma_h, \quad - m_h, \\ & & = -2\delta - \gamma_h, \quad + m_h, \quad \text{u. s. f.} \end{array}$$

Das Potential dieser Punktreihe  $P_h$  auf die Stelle  $xy$  ist, falls kurz  $(x - \alpha_h)^2 + (y - \beta_h)^2 = \varrho_h^2$  gesetzt wird:

$$\begin{aligned} & m_h \left[ \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^2 + (\gamma_h - z)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^2 + (\gamma_h + z)^2}} \right. \\ & + \sum_k (-1)^k \left( \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^2 + (2k\delta + \gamma_h - z)^2}} + \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^2 + (2k\delta - \gamma_h + z)^2}} \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^2 + (2k\delta - \gamma_h - z)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^2 + (2k\delta + \gamma_h + z)^2}} \right) \right]. \end{aligned}$$

Oder auch:

$$m_h \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k \left( \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^2 + (2k\delta + \gamma_h - z)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^2 + (2k\delta - \gamma_h + z)^2}} \right).$$

Die Umformung dieser Summe hat Riemann<sup>1)</sup> gegeben: ich setze ihren Werth kurz =  $\Phi_h \cdot m_h$ .

Das gesammte Potential wird dann für die unbegrenzte Platte durch Summation solcher Ausdrücke für alle  $n$  Zuströmungsstellen erhalten:

$$V = \sum_h m_h \Phi_h.$$

1) Riemann, l. c. p. 133.

Dabei bestehen zwischen den Coëfficienten  $m_h$  eine Reihe Relationen, die von der Art abhängen, in welcher die Punkte  $p_h$  mit galvanischen Batterien und untereinander leitend verbunden sind. Eine in dem Falle, dass die Bodenplatte nicht mit einer Zuleitung versehen ist, stets geltende ist:

$$\sum_h m_h = 0.$$

Ist die Flüssigkeit nach den Seiten hin durch Wände, die sich senkrecht über der Platte erheben, im Endlichen begrenzt, so kommt zu den obigen Bedingungen noch hinzu, dass längs dieser Grenzen:

$$(4) \quad \frac{\partial V}{\partial n} = 0,$$

ist, falls  $n$  die Normale auf dieser cylindrischen Wand bedeutet.

Ist die Platte oder besser der Durchschnitt des Flüssigkeitscylinders (denn die Platte kann sich nach allen Seiten beliebig erstrecken) nur von Geraden begrenzt, so lässt sich in vielen Fällen die letztere Bedingung erfüllen, indem man noch Massensysteme  $P_h$  in derselben Anordnung, wie das oben erörterte, senkrecht zur Ebene  $z = 0$  über Stellen anbringt, welche die Spiegelpunkte der Stellen  $p_h$  in der spiegelnd gedachten Begrenzungscurve darstellen. Dies Verfahren genügt nämlich in allen den Fällen, in welchen von den durch successive Spiegelung erzeugten Punkten keiner in der Flüssigkeit liegt.

In diesen Spiegelpunkten ist jederzeit die gleiche Masse anzubringen, wie in den gespiegelten, und das ganze electriche Potential gewinnt demgemäss die Form:

$$(6) \quad V = \sum_h m_h \sum_i \Phi_h^i$$

wo  $\Phi_h^i$  für das  $i$ . Spiegelbild zu nehmen ist, wie oben  $\Phi_h$  (jetzt  $\Phi_h^0$ ) für das gespiegelte System  $P_h$ .

Eine Modification des erörterten Verfahrens gibt das Potential auch für einige Probleme der oben erwähnten Gattung, bei welchen über der Platte mehrere Flüssigkeiten nebeneinander, aber getrennt durch poröse verticale, und zwar ebene Wände sich befinden. Nur sind dann die in den

Spiegelbildern der Systeme  $P_h$  angebrachten Massen nicht den in den gespiegelten gleich zu wählen, sondern jedesmal nach der Formel (4) durch Rechnung zu bestimmen. Nimmt man als einfachstes Beispiel eine unendliche Platte bedeckt durch zwei Flüssigkeiten von den Leitungsfähigkeiten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$ , die längs der  $YZ$ -Ebene zusammenstossen mögen, und bezeichnet die Massen, welche im Falle einer die ganze Ebene bedeckenden Flüssigkeit in dem System  $P_h$  anzu- bringen sind, mit  $m_h$ , so wird das ganze Potential auf der ersten Plattenhälfte erhalten als das der auf der zweiten Hälfte liegenden Systeme  $P_h$ , in ihnen die Massen  $m_h \cdot 2\kappa_2/(\kappa_1 + \kappa_2)$  angebracht, plus dem der auf der ersten Hälfte liegenden Systeme, in ihnen die  $m_h$  selbst supponirt, plus dem Potential ihrer Spiegelbilder in der  $YZ$ -Ebene, diese mit den Massen  $m_h \cdot (\kappa_1 - \kappa_2)/(\kappa_1 + \kappa_2)$  versehen.

Alle Fälle krummliniger Begrenzung des Flüssigkeits- querschnittes geben unübersichtliche Resultate. Den ein- fachsten hat Riemann<sup>1)</sup> behandelt. Auch die Annahme, dass die Bodenplatte aus mehreren Metallen bestehe, lässt sich bei endlicher Dicke der Flüssigkeitsschicht nicht in geschlos- sener Form behandeln. Ich bleibe demgemäss bei dem bis zu Gleichung (5) geführten Problem.

Die Curven constanter Stromdichte ergeben sich durch durch die Formel:

$$K = \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)_{z=0},$$

wie bereits oben erörtert.

Nun ist aber:

$$\Phi_h^i = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k \left[ \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^{i^2} + (2k\delta + \gamma_h - z)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^{i^2} + (2k\delta - \gamma_h - z)^2}} \right],$$

also:

$$\left( \frac{\partial \Phi_h^i}{\partial z} \right)_{z=0} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k \left[ \frac{2k\delta + \gamma_h}{\sqrt{\varrho_h^{i^2} + (2k\delta + \gamma_h)^2}^3} - \frac{2k\delta - \gamma_h}{\sqrt{\varrho_h^{i^2} + (2k\delta - \gamma_h)^2}^3} \right],$$

und demnach sind die Curven gleicher Stromdichte definit durch:

1) Riemann, l. c. p. 134.



$$K = \sum_h m_h \sum_i^{+\infty} (-1)^k \left[ \frac{2k\delta + \gamma_h}{\sqrt{\varrho_h^{i^2} + (2k\delta + \gamma_h)^2}} - \frac{2k\delta - \gamma_h}{\sqrt{\varrho_h^{i^2} + (2k\delta - \gamma_h)^2}} \right].$$

In denselben Bezeichnungen lautet aber die Gleichung der Niveaucurven für die Stromverzweigung in der Platte, welche die gleiche Begrenzung hat, wie der Flüssigkeitsstrog und in derselben Weise vertheilte Zuströmungsstellen enthält:

$$C = \sum_h m_h \sum_i I(\varrho_h^i).$$

von einer Identität kann also unter keinen Umständen die Rede sein.

Nimmt man alle  $\gamma_h = \delta$ , legt also die Zuströmungsstellen in die freie Oberfläche, so lautet die Formel (7):

$$K = \sum_h m_h \sum_i^{+\infty} (-1)^k \frac{4(2k+1)\delta}{\sqrt{\varrho_h^{i^2} + (2k+1)^2\delta^2}}.$$

Besonders einfach aber wird dieselbe, wenn die Dicke  $\delta$  der Flüssigkeitsschicht gross ist gegen den Abstand  $\gamma_h$  der Electroden von der Platte. Dies in der Praxis zu erreichen, müssten die Zuleitungsdrähte bis zu ihrem freien Ende hin gegen die Flüssigkeit isolirt sein. In diesem Falle wird nämlich die Formel zu:

$$K = 2 \sum_h m_h \gamma_h \sum_i \frac{1}{\sqrt{\varrho_h^{i^2} + \gamma_h^2}},$$

oder wenn sie nur auf Stellen in beträchtlicher Entfernung von den Zuleitungspunkten angewandt wird:

$$K = 2 \sum_h m_h \gamma_h \sum_i \frac{1}{\varrho_h^{i^2}}.$$

Auch in diesen einfachsten Fällen ist die Gleichung un bequem zu discutiren, doch überzeugt man sich leicht durch Zahlenbeispiele, dass die durch sie dargestellten Curven von den Kirchhoff'schen stark abweichen.

Nimmt man z. B. die unbegrenzte Ebene und nur zwei Electroden im Abstand  $2\alpha$ , so soll nach Hrn. Guébbard, wenn diese mit verschiedenen Polen verbunden sind, dasselbe Curvensystem entstehen, das den Niveaucurven bei der Stromverzweigung in einer unendlichen Platte mit zwei entgegengesetzten Einstömungsstellen im Endlichen entspricht.

Die Theorie gibt aber für diese beiden Fälle das Formelpaar:

$$(a) \quad K = \frac{1}{\varrho_1^3} - \frac{1}{\varrho_2^3}, \quad (a') \quad C = \frac{\varrho_1}{\varrho_2}.$$

Sind die beiden Electroden mit dem einen, die Platte mit dem anderen Pol verbunden, so soll dieser Fall der Stromverzweigung bei zwei gleichen im Endlichen und einer entgegengesetzten im Unendlichen liegenden Zuleitungsstelle parallel sein.<sup>1)</sup> Das Formelpaar hierfür ist:

$$(b) \quad K = \frac{1}{\varrho_1^3} + \frac{1}{\varrho_2^3} \quad (b') \quad C = \varrho_1 \varrho_2.$$

Beide Curvensysteme (a) beginnen zunächst den Electroden mit kleinen Kreisen und geben in der Mitte zwischen ihnen Gerade. Verfolgt man aber z. B. diejenige Curve der Gattung (a), welche im Abstand  $\alpha/2$  von einer der Electroden ihre Verbindungslinie schneidet, so findet man den zweiten Schnittpunkt mit der (verlängerten) Verbindungslinie nur wenig weiter als  $\alpha/2$  (genauer  $0,506 \cdot \alpha$ ) von der betreffenden Electrode, während die Gattung (a') im gleichen Falle  $\alpha$  selbst ergibt.<sup>2)</sup>

Desgleichen sind die Curven (b) zwar den Lemniscaten (b') ähnlich, aber diejenige Curve, welche die Grenze zwischen geschlossenen und getheilten bildet, schneidet bei der Gattung (b) die Verbindungslinie ausserhalb  $2\alpha$  im Abstand von fast  $\frac{4}{3}\alpha$ , dagegen die entsprechende von (b') im Abstand  $(\sqrt{2} - 1)\alpha$ , nahe  $\frac{4}{10}\alpha$ . Die oberflächlichste Messung hätte daher (wenig-

1) Was dem Falle entspricht, dass die Platte hierbei endlich ist, erwähnt (begrifflicher Weise) Hr. G. nicht; dabei erweist sich nämlich ganz von selbst die Unmöglichkeit seiner Anschauung.

2) Es ist hiernach sehr wohl begrifflich, dass Hr. H. Meyer (vergl. seine Inaug. Dissert. „Ueber stationäre electrische Strömung“ Göttingen 1880 p. 18–21) aus vielleicht nicht sehr vollkommenen Versuchen den Schluss gezogen hat, die Guébbhard'schen Curven seien mit den Nobili'schen vollständig identisch. Die Abweichung der Curven von Kreisen bleibt ja bis auf erhebliche Entfernungen von den Electroden fast unmerklich. Jedenfalls kommt Hr. Meyer mit seiner Erklärung und Charakterisirung der Erscheinung (trotz einiger Unklarheiten und Irrthümer, die der Vergleich mit dem Vorstehenden leicht ergeben wird) der Wahrheit um vieles näher als Hr. Guébbhard, dessen Entrüstung über seinen Gegner demnach wenig gerechtfertigt erscheint. (Vergl. den Aufsatz im l'Électricien).



stens im letzten Falle, wie sogleich gezeigt werden wird) Hrn. Guébhard davon überzeugen müssen, dass seine Curven mit den Kirchhoffschen — trotz mancher Aehnlichkeiten — keineswegs zusammenfallen.

Die vorstehenden Betrachtungen sind noch unvollständig, insofern ein wichtiger Umstand, der mitunter erhebliche Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung verursachen kann, bisher nicht berücksichtigt ist. Die Bildung der farbigen Curven ist stets von einer Polarisation der Oberfläche der Platte durch die ausgeschiedenen Substanzen begleitet, und darum ist die Annahme der Constanz des electrischen Potentials längs der Platte, selbst im günstigsten Falle, dass sehr starke Ströme angewandt werden, nur angenähert erfüllt.

Eine strenge Theorie der Wirkung dieser Polarisation ist gegenwärtig wohl noch nicht möglich, schon weil ihre Gesetze nicht völlig erforscht sind, indess dürfte die folgende angenäherte vielleicht für eine Prüfung der vorstehenden Formeln und auch an sich nicht uninteressant sein.

Ich gehe von dem Resultat einiger Beobachtungen<sup>1)</sup> aus, dass von einer gewissen Stromdichte an die Polarisation nahezu constant ist, und nehme an, dass die Stromdichte auf dem bei weiten grössten Theil der Platte die erwähnte Stärke übersteigt. Dann wird sehr bald nach Schluss der Kette<sup>2)</sup> der Werth des Potentials auf den Theilen der Platte, wo die Stromdichte ( $-k \cdot \partial V / \partial z$ ) negativ oder positiv ist, eine positive oder negative Grösse sein, die nur nächst den Grenzen dieses Bereiches sich stetig ändert und im übrigen constant gesetzt werden kann.<sup>3)</sup> Ich werde statt dieser stetigen Aenderung über die Grenzen, d. h. über die Linien verschwindender Stromdichte, hinweg eine sprungweise einführen; die Resultate für Stellen, die in merklicher

1) Lenz, Pogg. Ann. 59, p. 203. 1843. F. Neumann nach Wild, Züricher Vierteljahrssch. 2. p. 213. 1857.

2) Vergl. Edlund, Pogg. Ann. 85. p. 269. 1857.

3) Hr. H. Weber behandelt (Crelle'sches Journ. 75. p. 75 u. 95) das Riemann'sche Problem unter der Annahme einer der Stromdichte proportionalen Polarisation. Aus seinen Formeln erhält man die Lösung für die oben besprochenen allgemeineren Fälle einfach durch Superposition.



Entfernung von diesen Grenzen liegen, werden dadurch nicht geändert werden, — und nur solche kommen bei einer Prüfung der Formeln in Betracht, da in der Nähe der verschwindenden Stromdichte keine Farben entstehen.

Soweit die gemachte Annahme der Wirklichkeit entspricht, folgt hieraus, dass in allen Fällen, wo nur gleichartige Electroden benutzt werden (also die Platte selbst mit einem Pol der Batterie verbunden ist), die Polarisation auf die Art der Erscheinung ohne Einfluss ist, die vorstehenden Formeln und Betrachtungen also uneingeschränkt anzuwenden sind.<sup>1)</sup> Nur bei verschiedenen Electroden tritt ein merklicher Einfluss ein.

Das einfachste Problem dieser Art ist, dass beliebig viele verschiedene Electroden so angeordnet sind, dass die ganze unbegrenzte Platte dem Vorzeichen der Stromdichte und demgemäss der Polarisation nach in nur zwei Theile zerfällt, die durch eine Gerade geschieden sind. Ich wähle sie zur  $Y$ -Axe. Die vollständige Lösung  $V$  wird erhalten, wenn man zu dem oben (p. 265) ohne Rücksicht auf die Polarisation bestimmten Werthe  $V$  eine Function  $V'$  addirt, die in der Flüssigkeit eindeutig und stetig ist, der Hauptgleichung  $\Delta V' = 0$  genügt, für  $z = \delta$   $\partial V' / \partial z = 0$  ergibt und:

$$\begin{aligned} \text{für } z = 0, \quad x > 0, \quad V' &= c, \\ x < 0, \quad V' &= -c, \end{aligned}$$

wie man ohne Beschränkung statt beliebiger positiver und negativer Werthe einführen kann. Ist die Höhe  $\delta$  der Flüssigkeit erheblich, sodass sie als unendlich angesehen werden kann, so ist die gesuchte Function:

$$V' = \frac{2c}{\pi} \arctg \frac{x}{z},$$

also  $W' = -2c/\pi x$ , und demnach die vollständige Gleichung der isochromatischen Curven:

1) Der Fall Riemann's ist der einfachste dieser Art, und dass seine Formeln, trotzdem sie die Polarisation nicht berücksichtigen, durch die Beobachtungen von Beetz bestätigt werden konnten, darf als eine Bestätigung der gemachten Annahme gelten, vergl. Pogg. Ann. 97. p. 22. 1862.

$$W = W - \frac{2c}{\pi x} = K.$$

Die Formel gilt, wie erwähnt, nur in einiger Entfernung von der  $Y$ -Axe. Man erkennt, dass das Correctionsglied  $W'$  eine Verschiebung der Curven normal und symmetrisch zur  $Y$ -Axe ergibt, und zwar für die nahe um die Electroden liegenden, ohne ihre Gestalt erheblich zu ändern.

Noch gebe ich die Lösung des Problems für den ebenfalls der Beobachtung leicht zugänglichen Fall, dass die Electroden so gruppirt sind (z. B. vier mit abwechselndem Vorzeichen in den Ecken eines Rechteckes), dass die Stromdichte in den vier Quadranten der unendlichen Ebene abwechselnd positiv und negativ ist. Dann ist die letzte Bedingung für  $V'$ :

$$\begin{array}{lll} z = 0 & x > 0, \quad y > 0, & V' = c, \\ & x < 0, \quad y > 0, & V' = -c, \\ & x < 0, \quad y < 0, & V' = c, \\ & x > 0, \quad y < 0, & V' = -c. \end{array}$$

Dieser Anforderung genügt:

$$V' = \frac{2c}{\pi} \operatorname{arctg} \cdot \frac{xy}{z\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}};$$

es ist also:

$$V = V + \frac{2c}{\pi} \operatorname{arctg} \cdot \frac{xy}{z\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}},$$

und die Gleichung der isochromatischen Curven:

$$W = W - \frac{2c}{\pi xy} \sqrt{x^2 + y^2} = K.$$

Für den Fall, dass die Flüssigkeit nicht als nach oben hin unbegrenzt angesehen werden kann, ist eine Lösung in geschlossener Form wohl nicht möglich, indessen dürften die oben entwickelten Ausdrücke, wenn die electromotorische Kraft der Kette erheblich gegen die Polarisation ist und die Abstände der Electroden nicht gross gegen die Dicke der Flüssigkeitsschicht sind, als Correction noch brauchbar sein.

Königsberg i. Pr., Juli 1882.

**VI. Bestimmungen der Diamagnetisirungszahl des metallischen Wismuths in absolutem Maasse; von A. v. Ettingshausen.**

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. 85. mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. II Fig. 6.)

Die von W. Weber<sup>1)</sup>, sowie von Toepler<sup>2)</sup> und mir ausgeführten Bestimmungen der oben genannten Grösse beruhten auf Vergleichen des Wismuth-Diamagnetismus mit dem Magnetismus des Eisens; da jedoch die Magnetisirungszahl des letzteren nicht nur für verschiedene Eisensorten erheblich verschiedene Werthe zeigt, sondern selbst bei einem und demselben Eisenindividuum (für ein und dieselbe Scheidekraft) unter verschiedenen Verhältnissen sehr abweichend gefunden wird<sup>3)</sup>, schien es wünschenswerth, eine directe Ermittlung der Diamagnetisirungszahl des Wismuths zu versuchen.

Bei den oben erwähnten Vergleichen wurden zwar Eisenstäbchen verwendet, welche sich bereits nahe an der Grenze der Magnetisirbarkeit befanden; indess stimmen auch die Angaben über das Maximum des magnetischen Moments, welches in der Masseneinheit Eisen inducirbar ist, mit einander nicht genügend überein<sup>4)</sup>, und überdies ist die Formel, nach der die Abweichung des Momentes der Eisenstäbe von dem Grenzwerthe bei den Versuchen berechnet wurde, nur eine hypothetische. Da diese ungünstigen Umstände, auf welche bereits Boltzmann in seiner Abhandlung „über die auf Diamagnete wirkenden Kräfte“<sup>5)</sup> hingewiesen hat, beim Wismuth nicht vorhanden sind, so schien es möglich, die Diamagnetisirungszahl desselben, trotz ihrer Kleinheit,

1) W. Weber, *Electrodyn. Maassbest.*, insbes. über Diamagnetismus.

2) Toepler, *Pogg. Ann.* **160.** p. 1. 1877.

3) *Wied. Ann.* **8.** p. 554. 1879.

4) W. Weber, *l. c.* p. 573; v. Waltenhofen, *Pogg. Ann.* **137.** p. 518. 1869; *Wied., Galv.* 2. Aufl. **2.** (1) p. 405; Rowland, *Phil. Mag.* (4) **46.** p. 140. 1873; **48.** p. 321. 1874; Stefan, *Wien. Ber.* **69.** p. 165. 1874. Haubner, *Wien. Ber.* **82.** p. 771. 1880. Fromme, *Wied. Ann.* **13.** p. 695. 1881.

5) Boltzmann, *Wien. Ber.* **80.** p. 687. 1879.



auf directem Wege mit grösserer Genauigkeit ermitteln zu können, als es durch Vergleichung mit Eisen bisher der Fall war. Zu diesem Zwecke hat Boltzmann auch für einige Fälle die Wirkung berechnet, welche auf diamagnetische Körper im nicht homogenen electromagnetischen Felde einer von einem galvanischen Strom durchflossenen Drahtspirale ausgeübt werden.

Ich habe zunächst mit geringen Abänderungen die Versuche wiederholt, welche von Toepler und mir vor mehreren Jahren ausgeführt worden sind und die Messung der durch die diamagnetische Polarität hervorgebrachten Inductionswirkungen zum Zweck haben. Zur Bestimmung des absoluten diamagnetischen Moments wurden Vergleiche mit der inducirenden Wirkung eines dem Wismuth an Gestalt möglichst gleichkommenden Solenoides gemacht, welches von einem Strome bekannter Stärke durchflossen wird. Ein ähnliches Vergleichsverfahren hat, wie ich später ersah, schon H. Christie<sup>1)</sup> bei Versuchen mit dem Diamagnetometer eingeschlagen; die von ihm für Wismuth erhaltene Zahl stimmt mit der grössten der aus meinen Versuchen hervorgehenden sehr gut überein.

Eine zweite Methode besteht darin, dass man die Kraft misst, mit welcher ein diamagnetischer Körper, der nahe dem Ende einer von einem Strome durchflossenen Spirale conaxial mit dieser aufgehängt ist, aus der Spirale herausgestossen wird. Nach diesem Verfahren, bei welchem weit kleinere Mengen der untersuchten Substanz genügen, als beim ersten, habe ich für drei verschiedene Wismuthcylinder die Diamagnetisirungszahl ermittelt. Ein Cylinder (Nr. 1) war aus demselben Wismuth gegossen worden, welches vor fünf Jahren zu den oben erwähnten Versuchen gedient hatte und eisenfrei gefunden worden war; die beiden anderen Cylinder (Nr. 2 und Nr. 3) bestanden aus Wismuth, welches von zwei verschiedenen Fabriken in grösserer Quantität bezogen und mit möglichster Sorgfalt chemisch rein war dargestellt worden; namentlich wurde darauf geachtet, das Wismuth von jeder Spur einer magnetisirbaren Substanz frei zu erhalten.

1) H. Christie, Pogg. Ann. 103. p. 589. 1858.

Man kann ferner zur Bestimmung der Diamagnetisirungszahl auch das Drehmoment messen, welches ein Cylinder im unhomogenen Magnetfelde erfährt, wenn derselbe um eine zu seiner Längsrichtung senkrechte Axe schwingt. Durch die Einwirkung der diamagnetischen Kräfte wird die Schwingungsdauer des Cylinders geändert und die Aenderung wird beobachtet. Dieses Verfahren hat Jacques eingeschlagen, um nach von Rowland berechneten Formeln für Wismuth und Kalkspath die Constanten zu bestimmen<sup>1)</sup>; auch Schuhmeister<sup>2)</sup> hat sich derselben Methode zur Ermittlung der Magnetisirungszahl für eine Eisenchloridlösung bedient. In dem zwischen den Polen eines Ruhmkorffschen Electromagnetes erzeugten, unhomogenen Felde wurden die zu untersuchenden Körper in Schwingungen versetzt, wobei die Ausmessung des Feldes durch die Verschiebungen einer kleinen Inductionsrolle geschah. — Ich liess einen Wismuthcylinder im unhomogenen Felde nahe dem Ende einer Spirale schwingen und suchte die Aenderung der Schwingungsdauer zu bestimmen, wenn die Spirale von einem bekannten Strome durchflossen wurde. Die experimentelle

1) Amer. Journ. of Scien. and Arts, 18. p. 360, 1879 (Beibl. 4. p. 291). Die daselbst für Wismuth angegebenen Zahlen stimmen mit den von mir gefundenen durchaus nicht überein, überdies ist die Zahl für Kalkspath nahe dreimal so gross, als jene für Wismuth. Prof. Rowland in Baltimore, den ich brieflich auf diesen Umstand aufmerksam machte, theilte mir mit, dass in Hrn. Jacques' Berechnungen ein Irrthum unterlaufen sei, und stellte, da die Beobachtungsdata von Jacques nicht mehr vorliegen, eine Wiederholung der Messungen und Verbesserung der Resultate in Aussicht.

2) Wien. Ber. 83. p. 45, 1881 Schuhmeister hat für schwach magnetische und diamagnetische Substanzen absolute Bestimmungen auch dadurch ausgeführt, dass er die Anziehung oder Abstossung derselben vor den Polen eines geradlinigen, cylindrischen Electromagnetes mass; die Ausmessung des Magnetfeldes geschah wie oben angegeben. Das Verhalten der Körper vor den Polen von Magneten ist wiederholt zu quantitativen Vergleichen ihres Magnetismus und Diamagnetismus benutzt worden (s. Wied. Galv. 2. (1) p. 684): absolute Bestimmungen erfordern die genaue Kenntniss der Beschaffenheit des Magnetfeldes, welcher Forderung bei einer Drahtspirale von bekannten Dimensionen jedenfalls in sehr vollkommener Weise genügt wird.



Bestimmung des Magnetfeldes entfällt hier, da die Gesetzmässigkeit, nach der sich das Feld verändert, bekannt ist.

Endlich kann die diamagnetische Fernwirkung ein Mittel zur Bestimmung der Diamagnetisirungszahl abgeben, und habe ich auch nach dieser vierten Methode einige Messungen ausgeführt.

Was die praktische Verwendbarkeit der verschiedenen Methoden betrifft, so ist die als „zweite“ bezeichnete den anderen weitaus überlegen. Sie erfordert keine grossen Mengen der zu untersuchenden Substanzen, und man erhält sehr sicher zu beobachtende Wirkungen. Die nach der ersten Methode ausgeführten Messungen haben zwar ebenfalls sehr gute Resultate geliefert, doch leidet diese Methode einigermaßen durch die Complicirtheit des Apparates und bedarf bedeutender Vorsicht zur Vermeidung von Fehlerquellen. Es sind meist grössere Quantitäten der diamagnetischen Substanzen nöthig, da man die Wirkung durch Vergrösserung der Scheidekraft oder durch Vermehrung der Zahl der Inductionsstösse wegen der starken Oeffnungsfunken und tertiärer Induction (bei gut leitenden Substanzen) nicht über eine gewisse Grenze steigern darf. Wenig sicher ist das dritte Verfahren, wenn man eine Spirale zur Herstellung des unhomogenen Magnetfeldes anwendet, da die Wirkung selbst bei starken Strömen nur klein und die Erwärmung der Spirale auf die Beobachtungsergebnisse von sehr störendem Einflusse ist.

Die vierte von mir angewendete Methode gibt ebenfalls nur sehr geringe Wirkungen, und sind die erhaltenen Zahlen überhaupt nur als angenähert richtig zu bezeichnen; nichtsdestoweniger stimmen die nach den beiden letzten Methoden angestellten Messungen in ihren Resultaten mit den nach den beiden ersten gefundenen recht befriedigend überein. Selbstverständlich gilt das über die Verwendbarkeit der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Diamagnetisirungszahlen Gesagte auch für die Magnetisirungszahlen schwach magnetischer Körper.

Bezüglich des absoluten Werthes der Zahl für Wismuth gab die zweite Methode für die drei untersuchten Proben



etwas verschiedene Werthe: die kleinste (für Nr. 3) erhaltene Zahl ist  $k = 13.5 \cdot 10^{-6}$ , die grösste (für Nr. 2) ist:  $14.5 \cdot 10^{-6}$ . Letztere ist noch merklich kleiner, als man sie bisher nach den Vergleichen mit Eisenstäbchen annahm; aus W. Weber's Inductionsversuchen<sup>1)</sup> ergibt sich  $16.4 \cdot 10^{-6}$ , aus den von Toepler und mir angestellten Messungen<sup>2)</sup> folgt  $15.1 \cdot 10^{-6}$ , während sich aus Christie's Beobachtungen<sup>3)</sup> als Moment der Masseneinheit Wismuth:  $1.488 \cdot 10^{-6}$ , daher  $k = 14.6 \cdot 10^{-6}$  herausstellte.<sup>4)</sup>

Ich werde nun die nach den vier Methoden ausgeführten Messungen und erhaltenen Resultate eingehender mittheilen.

Erste Methode. Der von Toepler angegebene Differentialinductor<sup>5)</sup> wurde unverändert beibehalten, an dem rotirenden Stromunterbrecher jedoch insofern eine Aenderung getroffen, als der Strom in den Hauptspiralen durch die Rotationsvorrichtung nicht abwechselnd in entgegengesetztem Sinne geschlossen, sondern nur einfach abwechselnd geschlossen und geöffnet wurde. Die in den gegen einander geschalteten Inductionsrollen erzeugten Ströme werden durch den auf der Rotationsaxe befestigten Commutator gleichgerichtet zum Galvanometer geleitet. Die Constanz der Rotationsgeschwindigkeit wird auf die l. c. p. 7 angegebene Weise controlirt.

Zur Messung der rasch folgenden Inductionsströme benutzte ich eine Spiegelbussole nach Wiedemann, deren leichter mit Kupferdämpfer umgebener Ringmagnet durch genäherte Magnetstäbe stark astasirt ist, sodass er fast aperiodisch schwingt. Nachdem die Wirkungen der beiden Inductionsrollen möglichst genau gegen einander abgeglichen sind, beobachtet man die Veränderung der Ruhelage am Galvanometer infolge des Einschiebens eines cylindrischen Wismuthkörpers in eine der Inductionsrollen, während durch die

1) l. c. p. 523.

2) l. c. p. 25.

3) l. c. p. 609.

4) Die Zahl  $k$  ist, wie bei Baltmann, positiv eingeführt; das diamagnetische Moment der Volumeinheit bei der magnetisirenden Kraft 1 ist also mit  $-k$  zu bezeichnen.

5) l. c. p. 2.

Hauptrollen des Inductors einen Strom von der Intensität  $i$  (nach abs. Maasse) fliesst. Sodann wird der Strom in den Hauptrollen dauernd unterbrochen und ein Solenoid von genau bekannter Windungsfläche, welches einen Cylinder von sehr nahe gleichen Dimensionen, wie das Wismuth, bildet, an Stelle des letzteren in die Inductionsrolle gebracht. Fliesst nun durch das Solenoid ein Strom von der absoluten Intensität  $i'$ , und wird derselbe genau ebenso oft geschlossen und unterbrochen, wie früher der Strom  $i$  in den Hauptrollen, werden endlich die dabei in der Inductionsrolle entstandenen Ströme wieder gleichgerichtet zum Galvanometer geleitet, so ist dadurch das diamagnetische Moment des Wismuthcylinders in absolutem Maasse bestimmt.

Sei  $v$  das Volumen des Wismuths,  $X$  die Scheidekraft in der Hauptrolle,  $k$  die Diamagnetisirungszahl, so ist die am Galvanometer durch die einander folgenden Inductionsströme hervorgerufene Ausweichung  $A$  dem Moment des Wismuths proportional; ferner ist  $X = Ci$ , wo  $C$  einen aus den Dimensionen der Hauptrolle oder durch Versuche zu bestimmenden Factor bedeutet. Um allzustarke Funken am Quecksilberunterbrecher zu verhüten, musste vor die Hauptrollen eine Nebenschliessung  $n$  aus zickzackförmig gespannten Kupferdraht gelegt werden: ist  $w$  der Widerstand der beiden Hauptrollen zusammen, und wird  $n/(n + w) = c$  gesetzt, so ist  $i = Rc\alpha/2d$ , unter  $R$  den Reductionsfactor der Tangentenbussole (mit Spiegelablesung und starkem Dämpfer), die den Strom  $i$  misst, auf electromagnetisches Maass verstanden:  $\alpha$  ist die (reducirte) Ablenkung der Nadel der Bussole in Scalentheilen,  $d$  die ebenso gemessene Distanz der Scala vom Spiegel. Umschliessen ferner die Windungen des Solenoides zusammen die Fläche  $F$ , heisst  $A'$  die Ausweichung der Galvanometernadel infolge der Inductionsströme, welche von dem entstehenden und verschwindenden Solenoidstrom  $i'$  herühren, und wird dieser an der Tangentenbussole, deren Reductionsfactor jetzt  $R'$  heissen möge, gemessen, so ist  $i' = R'\alpha'/2d$ , wo  $\alpha'$  die Ablenkung in Scalentheilen; es ist dann:

$$(1) \quad k = \frac{F}{Ccv} \frac{R'}{R} \frac{\alpha'}{\alpha} \frac{A}{A'}.$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Anzahl der Inductionsstösse, welche in der Zeiteinheit auf die Galvanometernadel zur Wirksamkeit gelangen, beim Wismuth und beim Solenoid genau die gleiche sei; dieser Anforderung entspricht aber der durch den Helmholtz'schen electromagnetischen Motor (unter Einschaltung eines Schwungrades) getriebene Rotationscommutator — wie die Beobachtungen zeigten — in vollkommen befriedigender Weise.

Der bei den Versuchen gebrauchte Cylinder war aus einer durch Zusammenschmelzen mehrerer grösserer Stücke von verschiedenem Wismuth erhaltenen Masse gegossen; er hat eine Länge von 17,5 cm, sein Volumen ist 95,460 ccm, daher der Durchmesser = 2,63 cm; seine Dichte  $\sigma = 9,81$ . Das zum Vergleich verwendete Solenoid besteht aus einer Lage dünnen, sehr gut umsponnenen Kupferdrahtes, der auf einem Glasrohr in 511 Windungen aufgewickelt ist; dasselbe hat eine Länge von 17,35 cm und einen Durchmesser von nahe 2,75 cm: die aus der Drahtlänge berechnete Fläche ergab sich  $F = 303 \text{ } 0,3 \text{ qcm}$ . Der Widerstand des Nebenschliessungsdrahtes betrug  $n = 12,90 \text{ S.-E.}$ , jener der Hauptrollen sammt Zuleitungsdrähten von den Verzweigungsstellen  $w = 4,09 \text{ S.-E.}$ , daher  $c = 0,7593$ .

Was den Factor  $C$  betrifft, so ergibt sich derselbe für Punkte, welche auf der Axe der Spirale nahe der Mitte derselben liegen, aus den Dimensionen der Rolle, Länge  $l = 42 \text{ cm}$ , innerer Halbmesser  $\beta = 4,5 \text{ cm}$ , äusserer Halbmesser  $b = 8,51 \text{ cm}$ , Gesamtzahl der Windungen  $n = 1476$ , nach der Formel:

$$C = \frac{2n\pi}{b-\beta} \log \frac{b + \sqrt{\frac{l^2}{4} + b^2}}{\beta + \sqrt{\frac{l^2}{4} + \beta^2}} = 421,2^1)$$

Da die Länge des Wismuths bedeutend ist, und an den von der Mitte der Spirale entfernten Stellen der Axe eine kleinere Scheidekraft herrscht, als sie nach der Gleichung

Innerer und äusserer Durchmesser sind Pogg. Ann. **160**. p. 20. was fehlerhaft angegeben, nach jenen Daten wäre  $C = 423,3$ .



chung  $X = Ci$  mit dem angeführten Werthe von  $C$  erhalten wird, so schien es mir am besten, den Factor ebenfalls durch Versuche zu bestimmen, indem ich das in der Rolle befindliche Solenoid mit einem Meyerstein'schen Galvanometer verband, das einen Magnet von grossem Trägheitsmoment besitzt. Durch die Hauptrolle wurde ein Strom von bekannter Stärke geleitet, und man beobachtete den Inductionsstrom, der im Solenoide bei Umkehrung der Stromrichtung der Hauptrolle inducirt wurde. So ergab sich:  $C = 410,9$ .

Endlich ist noch das Verhältniss der Reductionsfactoren  $R'/R$  zu bestimmen; die Tangentenbussole besitzt einen in ein kreisförmiges Brett eingelassenen dicken Drahtkreis von etwa 40 cm Durchmesser; neben demselben ist eine Lage von 36 Windungen aufgewickelt. Der kreisrunde Magnetspiegel (2 cm Durchmesser) befindet sich in der Axe des Drahttringes in einer Entfernung, welche dem halben Radius des Ringes gleichkommt. Ein zweiter Drahtkreis ist in grösserer Entfernung von der Nadel angebracht, während in der Nähe derselben eine Multiplicatorrolle von 120 Windungen fest aufgestellt ist: durch jeden der Kreise und Multiplicatoren können die Ströme geleitet werden. Die Verhältnisse zwischen den Reductionsfactoren lassen sich dabei mit grosser Genauigkeit ermitteln, und wurden wiederholt Vergleichen ausgeführt; es ist dadurch auf bequeme Art möglich, Ströme von sehr verschiedener Intensität mit demselben Instrument zu messen. Da der Reductionsfactor auf electromagnetisches Strommaass für den einen dicken Draht-ring genau bekannt ist, so sind auch alle anderen mit der Bussole gemachten Strommessungen leicht auf absolutes Maass reducirbar. Für den vorliegenden Fall genügt die Kenntniss des Verhältnisses der Reductionsfactoren; es war  $R/R' = 2426,4$ .

Ich habe anfänglich die Beobachtungen auf andere Art auszuführen versucht. Als Stromunterbrecher nahm ich eine electromagnetisch angeregte Stimmgabel, an deren einer Zinke ein Drahtbügel befestigt war, der beim Schwingen der Gabel in Quecksilbernäpfchen tauchte und dadurch die

Schliessung und Oeffnung des Hauptstromes besorgte. Eine zweite, mit der ersten gleichgestimmte Gabel schloss und öffnete in ähnlicher Weise die Leitung der Inductionsrollen. Diese zweite Gabel, deren Zinken magnetisirt sind, wird durch denselben galvanischen Strom in Bewegung erhalten den die erste Gabel selbstthätig unterbricht; es stellt sich dann zwischen den Bewegungen der Gabeln eine constante Phasendifferenz ein, welche sich durch vorsichtige Verstim- mung einer Gabel auf etwa ein Viertel einer Ganzschwingung bringen lässt.<sup>1)</sup> Stellt man die Näpfechen derart, dass die Bügel nahe in der Ruhelage der Zinken ins Quecksilber tauchen, so gelangen (je nach der Stromesrichtung in den Elec- tromagneten der zweiten Gabel) entweder nur die Schliessungs- oder nur die Oeffnungsströme zum Galvanometer. Da die Anzahl der Inductionsstösse in der Zeiteinheit hierbei ziem- lich gross ist — die Stimmgabeln machten 32 Schwingungen in der Secunde ( $U_{L_1}$ ) —, so konnten schon mit kleineren Wismuthmassen und geringen Scheidekräften bedeutende Ab- lenkungen der Galvanometernadel erwartet werden. In der That waren unter Anwendung eines Bunsenelementes bereits sehr merkliche Inductionswirkungen beim Einlegen eines kurzen Wismuthstückes in eine der Inductionsrollen zu be- obachten; indess ergaben sich aus der Vergleichung mit dem Solenoid bei verschiedenen Versuchen sehr abweichende und auffallend grosse Werthe für  $k$ .

Ebensowenig führte ein anderes Verfahren zum Ziele, bei dem ich beide Gabeln, sowohl die der Hauptstromleitung, als auch jene der Inductionsleitung unabhängig voneinander betrieb, aber den beiden Gabeln eine solche Verstimmung gegeneinander gab, dass die mittelst Spaltschirmen, welche an einer Gabel angebracht waren, beobachtete stroboskopische Bewegung der anderen etwa 10 bis 15 Secunden dauerte. Man erhält dann, wie leicht ersichtlich, entsprechend der Periode der stroboskopischen Bewegung Schwingungen der (stark ge- dämpften) Galvanometernadel mit constanten Umkehrpunkten, da während einer stroboskopischen Schwingung einmal nur

1) Pogg. Ann. 159, p. 60. 1876.



die Oeffnungs-, dann nur die Schliessungsströme aufs Galvanometer übertragen werden. Es war wegen der stets vorhandenen kleinen Abweichung von der vollständigen Compensation der beiden Inductionsrollen natürlich auch ein Schwingungsbogen der Galvanometernadel zu beobachten, wenn kein Wismuth eingelegt war; dieser Bogen wurde durch Einschieben des Wismuths verändert. Die für  $k$  erhaltenen Werthe variirten wieder bei Anwendung verschieden starker Primärströme und waren weit grösser, als sich nach den älteren Beobachtungen erwarten liess. Die Inductionsströme, welche das Solenoid lieferte, ergaben dagegen vollkommene Proportionalität mit der Intensität der durch das Solenoid geleiteten Ströme.

Es kann also die Ursache der Abweichungen nur im Wismuth selbst gesucht werden, und in der That sind es die in der Wismuthmasse entstehenden Ströme, welche in der umgebenden Spirale abwechselnd gerichtete tertiäre Ströme (Inductionsströme zweiter Ordnung) hervorrufen, die in der kurzen Zeit der Schliessung der Inductionsleitung noch nicht vollkommen abgelaufen sind. Bei den rasch aufeinander folgenden Schliessungen und Unterbrechungen des Stromes in den Hauptspiralen, wie es bei Anwendung der Stimmgabeln der Fall ist, können die tertiären Ströme in der Inductionsleitung, obwohl sie galvanometrisch gleichwerthig sind, eine Wirkung auf die Nadel haben, da ein Theil dieser Ströme wegen Unterbrechung der Leitung nicht zur Ausgleichung gelangt. Bei den mit dem rotirenden Commutator<sup>1)</sup> angestellten Versuchen hat sich ein derartiger Einfluss nicht bemerkbar gemacht; es wurden dort auch stets so kleine Rotationsgeschwindigkeiten angewendet, dass eine Speiche der Galvanometerleitung etwa  $\frac{1}{4}$  Secunde nach jedem Inductionsstoss noch im Quecksilber ihres Troges blieb: das Vorhandensein der tertiären Ströme zeigte sich aber bei den Versuchen mit der Probespirale und dem massiven Kupfercylinder<sup>2)</sup> an dem Zittern der Galvanometernadel.<sup>3)</sup>

1) Toepler, Pogg. Ann. **160**. p. 3. 1877.

2) l. c. p. 13 und 14.

3) Faraday, Exp. Res. **23**. Pogg. Ann. **82**. p. 75. 1851. Auf der Wirkung



Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass sowohl beim Entstehen als beim Verschwinden des Hauptstromes die tertiären Ströme, wenn sie nicht vollständig zur Ausgleichung gelangen, in demselben Sinne wirken, wie der entstehende, resp. verschwindende Diamagnetismus, und somit erklärt sich, warum die Versuche mit den Stimmgabeln die Zahl  $k$  stets zu gross ergaben.

Ich musste daher zur Anwendung des rotirenden Quecksilberunterbrechers zurückkehren und überdies durch Versuche die Grenze feststellen, bis zu welcher die Geschwindigkeit der Rotation gesteigert werden darf, ohne dass dadurch zu Fehlern Veranlassung gegeben wird. Am zweckmässigsten schien dazu die Anwendung einer Probespirale zu sein — wie sie auch bei den früheren Versuchen gebraucht wurde —, welche in die eine der Inductionsrollen eingelegt und abwechselnd geöffnet oder geschlossen wird. Die Probespirale bestand aus dickem Kupferdraht und hatte gegen 1200 Windungen von etwa 3 cm mittlerem Durchmesser. Zunächst wurde mit derselben die Galvanometerwirkung der bei Oeffnung des Primärstromes entstehenden tertiären Ströme beobachtet, wenn die Inductionsleitung nach Unterbrechung des Primärstromes nur eine gewisse kurze Zeit hindurch geschlossen blieb. Die Schliessung und Unterbrechung des Primärstromes erfolgt in bekannter Weise dadurch, dass die Speichen eines rotirenden, dreizackigen Sternes durch das

der Induction zweiter Ordnung beruhen auch die interessanten Anwendungen, welche D. E. Hughes und Chandler Roberts von der von ersterem erfundenen „Inductionswage“ gemacht haben. *Phil. Mag.* (5) 8. p. 50, 57 u. 551. 1879 (*Beibl.* 3. p. 647. 4. p. 138 u. 481). Ersetzt man nämlich das Galvanometer in der Leitung der Inductionsrollen durch ein Telephon, so vernimmt man in demselben keinen Laut bei durch ein Mikrophon verursachten Schwankungen der Intensität des Hauptstromes, wenn die Wirkungen der Inductionsrollen gegeneinander vollkommen abgeglichen sind. Nähert man aber der einen Rolle einen leitenden Körper, in dem Inductionsströme entstehen können, so erregt dieser tertiäre Ströme in den Inductionsrollen entsprechend seiner Masse und seinem Leitungsvermögen, und es werden daher jetzt die Schwankungen des Hauptstromes vernehmbar. (*O. J. Lodge, Phil. Mag.* (5) 10. p. 123. 1880. *Beibl.* 4. p. 293.)

Quecksilber eines untergestellten Troges hindurchgehen; die Leitung von den Inductionsrollen zum Galvanometer wird durch einen zweiten ähnlichen Stern vermittelt. Es wird an dieser zweite Stern an der Rotationsaxe so gestellt, dass eine Speiche desselben sich im Quecksilber befindet, wenn die entsprechende Speiche der Primärleitung ihr Quecksilber erlässt, und zugleich wird an einem auf der Axe befestigten Gradbogen der Winkelweg abgelesen, den die Sternspeiche der Inductionsleitung im Quecksilber zurücklegt, nachdem die Primärleitung unterbrochen worden ist. Hieraus und aus der bekannten Rotationsgeschwindigkeit der Axe findet sich die Zeit, durch welche die Inductionsleitung nach Unterbrechung des Hauptstromes noch geschlossen bleibt. Die Axe rotirte dabei stets langsam, sodass sie nur etwa zwei Umdrehungen in der Secunde machte. An einem Meyerstein'schen Galvanometer wurden nun die Scalenablenkungen  $s$  bestimmt, welche eintraten, wenn die Probespirale geschlossen wurde, wobei die Zeitdauer  $\vartheta$  der Schliessung der Inductionsleitung verschieden lang gewählt wurde.  $s$  war für:

$\vartheta$ : 0,010, 0,030, 0,059, 0,12 Sec.

$s$ : 357, 93, 38, 1.

Nach etwas mehr als 0,1 Secunde sind also die durch die Probespirale erzeugten, tertiären Ströme so gut wie vollständig abgelaufen; der Primärstrom war dabei von drei Zunsenelementen geliefert, vor den Hauptrollen befand sich die Nebenschliessung  $n$ .

In ähnlicher Weise konnte die Dauer der tertiären Ströme dadurch gefunden werden, dass man die Contactspeiche der Inductionsleitung erst nach Unterbrechung des Primärstromes in das Quecksilber ihres Troges eintreten liess; unter  $\vartheta'$  ist die Zeit angegeben, welche nach der Öffnung des Hauptstromes bis zur Schliessung der Inductionsleitung verfliesst, unter  $s'$  die entsprechenden Scalenablenkungen: letztere waren jetzt entgegengesetzt jenen im früheren Falle (bei gleicher Richtung des Hauptstromes), da nun die Wirkung des zweiten Theiles des tertiären Stromes überwog.



$\vartheta$ : 0,0096, 0,024, 0,036 Sec.  
 $s$ : 395, 49, 10.

Für die bei Schliessung des Hauptstromes entstandenen tertiären Ströme ergaben die Beobachtungen folgende Werthe von  $\vartheta$  und  $s$ :

$\vartheta$ : 0,033, 0,060, 0,078, 0,11 Sec.  
 $s$ : 41, 11, 6, 0.

Wurde dagegen die Inductionsleitung um eine Zeit  $\vartheta'$  später als der Primärstrom geschlossen, so war für:

$\vartheta'$ : 0,040, 0,053, 0,069, 0,098 Sec.  
 $s'$ : 22, 10, 5,  $\frac{1}{2}$ .

Aus diesen vorläufigen Versuchen ergibt sich, dass bei den angewandten Stromstärken die tertiären, durch die Probespirale in der sie umgebenden Inductionsrolle erregten Ströme sowohl bei Schliessung als auch bei der Oeffnung des Primärstromes in der Zeit von  $\frac{1}{10}$  Secunde nahe vollständig abgelaufen sind. Wurde an Stelle der Probespirale ein massiver Kupfercylinder (Länge 16 cm, Durchmesser 2 cm) genommen, so war die Wirkung nur etwa  $\frac{1}{10}$  von jener; da nun die im Wismuth entstehenden Ströme jedenfalls noch weit schwächer wirken (vielleicht aber etwas länger dauern), so wird man bei den diamagnetischen Inductionsversuchen den Stromunterbrecher noch mit einer Geschwindigkeit rotiren lassen dürfen, bei der acht bis neun Inductionsstösse in der Secunde aufs Galvanometer gelangen. Die Wirkung eines massiven Wismuthcylinders darf nicht durch weitere Vermehrung der Zahl der Inductionsstösse gesteigert werden, auch die Stärke des Primärstromes darf wegen der trotz Nebenschliessung auftretenden Unterbrechungsfunken eine gewisse Grenze nicht überschreiten; es musste daher eine grosse Wismuthmenge angewendet werden, um mit Sicherheit messbare Ausweichungen am Galvanometer zu erhalten.

Ich erlaube mir, hier noch einer Versuchsreihe mit der Probespirale Erwähnung zu thun, bei der die tertiären Ströme für verschiedene Intensitäten des primären Stromes beobachtet wurden; der Stromunterbrecher rotirte dabei stets mit gleicher Geschwindigkeit (etwa sieben Stösse pro Secunde). Es wirkten sowohl die Oeffnungen als die Schliessungen des primären Stromes inducirend, und durch den Galvanometer-



commutator gelangten die tertiären Strompaare insofern in gleicher Weise zum Galvanometer, dass in jedem Paare die Aufeinanderfolge der beiden tertiären Ströme die gleiche war. Die Sternspeichen des Commutators verliessen jedoch natürlich das Quecksilber, bevor noch die tertiären Ströme vollständig abgelaufen waren. Als die Stärke des Primärstromes im Verhältniss 100:193:280:360 zunahm, wuchsen die durch die tertiären Ströme entstandenen Galvanometerablenkungen im Verhältniss 100:195:258:329; das Zurückbleiben der Wirkungen deutet auf den ungleichen zeitlichen Verlauf hin, den die tertiären Ströme bei verschiedener Intensität des Primärstromes haben.

Ausserdem habe ich noch geprüft, ob innerhalb der bei den Versuchen zur Anwendung gelangenden Rotationsgeschwindigkeiten des Stromunterbrechers Proportionalität zwischen dieser Geschwindigkeit und der Galvanometerwirkung stattfindet. Jeder Versuch wurde sechs bis siebenmal wiederholt, indem der Wismuthcylinder abwechselnd in seine Inductionsrolle gelegt und wieder herausgezogen wurde, wobei man jedesmal den Galvanometerstand notirte; in derselben Weise wird der Versuch sodann bei entgegengesetzter Richtung des Hauptstromes ausgeführt. So erhielt man die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Resultate.  $A$  ist die Ausweichung der Galvanometernadel, hervorgerufen durch das Wismuth;  $z$  die Anzahl der Inductionsstösse in der Secunde, die bei jedem Versuch mehrmals bestimmt wurde;  $\alpha$  bedeutet die Ablenkung an der Tangentenbussole ( $R$ ) für den Primärstrom ( $i$ ), die vor und nach jedem Versuch abgelesen wird, während die Quecksilbertröge des Unterbrechers dauernd überbrückt sind; unter  $A_1$  sind endlich die auf gleiche Stromstärke ( $\alpha = 280,0$ ) reducirten Ausweichungen verstanden. Der Primärstrom rührte von zwölf Bunsen'schen Elementen her.

Nr.	$A$	$z$	$\alpha$	$A_1$	Verhältniss der $A_1$	Verhältniss der $z$
1	18,34	2,562	280,0	18,34	32,3	32,1
2	30,8	4,602	271,8	31,7	55,8	57,6
3	39,5	5,824	268,2	41,2	72,5	72,9
4	53,6	7,986	264,2	56,8	100,0	100,0

Zur weiteren Controle, dass die beobachteten Wirkungen von tertiären Strömen unbeeinflusst sind, wurde jedesmal auch der massive Kupferstab in die Inductionsrolle eingelegt; es waren dabei ausser den Zuckungen stets nur kleine Ausweichungen der Galvanometernadel, und zwar entgegengesetzt jenen beim Wismuth zu bemerken, welche wohl einem geringen Eisengehalt des Kupfers zuzuschreiben sein dürften.

Die Vergleichen mit dem Solenoid sind so ausgeführt worden, dass vor und nach den Versuchen mit dem Wismuth das Solenoid in die Inductionsrolle genau an die Stelle des Wismuths gebracht, der Strom  $i'$  durch Ueberbrückung am Unterbrecher geschlossen und seine Stärke an der Tangentenbussole ( $R'$ ) gemessen wurde. Sodann wird nach weggenommener Ueberbrückung die Wirkung des Solenoids mehrmals beobachtet, indem die Ablenkungen der Galvanometernadel sowohl bei entgegengesetzten Richtungen des Stromes  $i'$ , als auch mit Anwendung eines vor dem Galvanometer befindlichen Commutators gemessen wurden; während eines solchen Vergleiches rotirte der Stromunterbrecher fortwährend, ohne angehalten zu werden; seine Geschwindigkeit wurde wiederholt auf die bekannte Weise bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind einige der erhaltenen Resultate zusammengestellt;  $A$ ,  $\alpha$ ,  $A'$ ,  $\alpha'$  und  $k$  haben die Bedeutung wie in der Formel (1). Es ist  $k = 41,39 \cdot 10^{-6} A\alpha'/A'\alpha$ . Unter  $z$  ist noch die Zahl der Inductionsstösse pro Secunde angegeben.

Nr.	$A$	$\alpha$	$A'$	$\alpha'$	$z$	$k$
1	23,5	212,8	127,4	377,5	6,55	$13,72 \cdot 10^{-6}$
2 <sup>1)</sup>	64,8	214,0	457,8	482,9		
3	45,4	246,1	217,8	380,9	7,22	53
4	53,05	284,5	216,5	379,2		

Bei einer anderen Reihe von Messungen war zur Bestimmung der Stromstärken  $i'$  der weniger empfindliche Multiplicator der Tangentenbussole angewendet; es war nun  $R/R' = 306,99$ , daher ist  $k = 331,4 \times 10^{-6} A\alpha'/A'\alpha$ .

1) Galvanometer sehr stark astasirt.



Nr.	$A$	$\alpha$	$A'$	$\alpha'$	$z$	$k$
6	23,5	212,8	170,5	64,4	} 6,55	$13,82 \cdot 10^{-6}$
7	23,16	214,6	200,0	75,6		52
8 <sup>1)</sup>	57,0	213,0	405,8	61,1	5,80	35

Mittel aus beiden Reihen:  $k = 13,57 \times 10^{-6}$ .

Zweite Methode. Zur Messung der Wirkung einer cylindrischen, von einem Strome durchflossenen Spirale auf einen conaxialen diamagnetischen Cylinder verwendete ich eine grosse Rolle aus sehr gut isolirtem, 0,25 cm dickem Kupferdraht, dieselbe hat eine Länge von  $l = 49,7$  cm und besteht im ganzen aus 2303 Windungen in 13 Lagen. Der Radius der innersten Lage ist 3,29 cm, jener der äussersten 6,23 cm; man kann den Strom durch jede beliebige Zahl von Lagen hindurchsenden. Die Wismuthcylinder  $W$  waren mit Coconfäden  $c$  an dem einen Arme des rechtwinklig gebogenen Glasstäbchens  $G$  aufgehangen, welches mit seinem anderen Arme auf einen leichten Holzbalken  $H$  aufgekittet ist (Fig. 6); das ganze System hängt an einem dünnen, ca. 30 cm langen Neusilberdraht  $d$ , und ein Gegengewicht  $p$  aus Messing ist so angebracht, dass Balken und Wismuthcylinder in horizontalen Ebenen schwingen.

Wenn die Spirale aus einer einzigen Lage von Windungen vom Radius  $b$  besteht und  $N$  die Anzahl der Windungen auf die Längeneinheit bedeutet, so wird ein Wismuthcylinder, dessen Radius  $\rho$  ist und der sich in solcher Lage conaxial zur Spirale befindet, dass das aus der Spirale herausragende Stück  $n$  desselben dem in der Spirale befindlichen  $m$  gleich ist, mit einer Kraft  $\xi$  aus der Spirale herausgestossen, welche gegeben ist durch:

$$\xi = \frac{8\pi^3 k N^2 i^2 \rho^2 m}{\sqrt{b^2 + m^2}} \left[ 1 + \frac{3\rho^2 b^2}{8(b^2 + m^2)^2} - \frac{b^2(l^2 + m^2)}{2(l^2 - m^2)^2} - \frac{b^2 l \sqrt{b^2 + m^2}}{(l^2 - m^2)^2} \right],$$

$k$  ist wieder die Diamagnetisirungszahl des Wismuths,  $i$  die Stromstärke in der Spirale nach electromagnetischem Maasse. Es wird dabei noch vorausgesetzt, dass das Wis-

1) Galvanometer sehr stark astasirt.

2) Boltzmann, l. c. p. 703, Formel (18), (19) und (20).



muthstäbchen so dünn und die Spirale so lang sei, dass in der Klammer Glieder von der Ordnung  $\varrho^4 b^2 / (b^2 + m^2)^3$ , ferner von der Ordnung  $b^4 / l^4$  und  $\varrho^2 b^4 / l^2 (b^2 + m^2)^2$  bereits vernachlässigt werden können.

Um die Wirkung für den Fall zu erhalten, dass die Spirale aus  $\nu$  Lagen von Windungen besteht, wobei der Radius der innersten Lage =  $\beta$ , jener der äussersten =  $b$  sei, habe ich die Kraft nach der Formel:

$$\bar{\xi} = \frac{\nu^2}{\beta - b} \int_{\beta}^b \xi db$$

gerechnet; man erhält dadurch:

$$\bar{\xi} = \frac{8\pi^3 k N^2 \nu^2 \varrho^2 m}{b - \beta} \left[ \log \frac{b + \sqrt{b^2 + m^2}}{\beta + \sqrt{\beta^2 + m^2}} + \frac{\varrho^2}{8m^2} \left( \frac{b^3}{\sqrt{b^2 + m^2}^3} - \frac{\beta^3}{\sqrt{\beta^2 + m^2}^3} \right) - \frac{l^2 + m^2}{4(l^2 + m^2)^2} \left( b\sqrt{b^2 + m^2} - \beta\sqrt{\beta^2 + m^2} - m^2 \log \frac{b + \sqrt{b^2 + m^2}}{\beta + \sqrt{\beta^2 + m^2}} \right) - \frac{l(b^3 - \beta^3)}{3(l^2 - m^2)^2} \right],$$

oder kürzer:  $\bar{\xi} = \gamma k i^2 [\varepsilon + \zeta - \eta - \vartheta]$ ,

wo  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  und  $\vartheta$  leicht ersichtliche Bedeutungen haben.<sup>1)</sup>

Das Drehmoment, welches die Spirale auf den Balken übt, ist  $\bar{\xi}s$ , wenn  $s$  die Länge des Hebelarmes bedeutet, an dem die Kraft  $\bar{\xi}$  angreift. Dasselbe bewirkt eine Ablenkung des Balkens aus seiner Lage um einen Winkel  $\varphi$ , und es gilt  $\bar{\xi}s = D\varphi$ , wo  $D$  das von der Torsion des Aufhängedrahtes herrührende Moment ausdrückt: letzteres ist durch Schwin-

1) Es hat übrigens Boltzmann später untersucht, inwieweit eine genaue Formel für die aus vielen Lagen bestehende Spirale sich von der obigen, bei der Rechnung verwendeten unterscheidet (Wien. Ber. 83. p. 576. 1881), und gefunden, dass unter den gemachten Voraussetzungen nur der als drittes Glied in der Klammer stehende Ausdruck ( $\eta$ ) etwas anders ausfällt. Der Unterschied der beiden Werthe ist sehr nahe  $(b - \beta)(l^2 + m^2)b_1^2(3(l^2 - m^2)^2\sqrt{b_1^2 + m^2})$ , wobei  $b_1 = \frac{1}{2}(b + \beta)$ , und zwar ist der Absolutwerth des Ausdrucks in der genäherten Formel um diesen Unterschied zu gross. Die numerische Berechnung eines Falles zeigte, dass der Werth von  $k$  unter Anwendung der genauen Formel sich um etwa  $\frac{1}{3}\%$  kleiner ergibt, als er nach der obigen Näherungsformel sich herausstellt; da die Grenzen der Beobachtungsfehler jedoch erheblich grösser sind, so habe ich die bereits nach der genäherten Formel gerechneten Werthe für  $k$  beibehalten.

gungsdauer  $T$  und Trägheitsmoment  $K$  gegeben,  $D = \pi^2 K / T^2$ , daher:

$$\xi s = \frac{\pi^2 K}{T^2} \varphi.$$

Die Bestimmung von  $\varphi$  geschah mit Hülfe eines nahe der Drehaxe am Balken befestigten Spiegels; heisst  $\delta$  die Distanz der Scala vom Spiegel und  $A$  die auf den Bogen reducirte Anzahl der Scalentheile, um welche die Ruhelage des Balkens verschoben wird, so hat man  $\varphi = A/2\delta$ . Die Messung der Stromstärke  $i$  wird an der entfernt von der Rolle aufgestellten Spiegeltangentenbussole (Reductionsfactor auf absolutes magnetisches Maass =  $R$ ) vorgenommen; ist die auf die Tangente des Winkels reducirte Scalenableitung  $\alpha$  und  $d$  wie früher die Scalendistanz, also  $i = R\alpha/2d$ , so ergibt sich:

$$\frac{R^2 \alpha^2}{4d^2} \gamma k s (\varepsilon + \zeta - \eta - \vartheta) = \frac{\pi^2 K}{T^2} \cdot \frac{A}{2\delta},$$

und daraus mit Rücksicht auf die Bedeutung von  $\gamma$ :

$$(2) \quad k = \frac{K(b-\beta)}{4\pi N^2 v^2 q^2 m s R^2 (\varepsilon + \zeta - \eta - \vartheta)} \cdot \frac{d^2}{\delta} \cdot \frac{A}{\alpha^2 T^2} = f \frac{A}{\alpha^2 T^2},$$

wo  $f$  ein durch die Dimensionen des Wismuths, der Spirale und des Aufhängesystems bestimmter Factor ist. Die Formel (2) gilt für den Fall, dass die Mitte des Wismuthcylinders in der abgelenkten Lage des Balkens mit dem Ende der Spirale zusammenfalle. Um dies bei den Versuchen mit Sicherheit zu erreichen, war (einigermassen ähnlich wie bei G. Wiedemann's Versuchen<sup>1)</sup>, der Torsionskopf der Aufhängevorrichtung durch eine Mikrometerschraube mit Trommeltheilung drehbar und dadurch leicht zu erzielen, dass bei abgelenktem Balken nahe derselbe Theilstrich der Scala gespiegelt wurde, welcher am Fernrohr erschien, wenn die Wismuthmitte gerade mit dem Spiralende zusammenfiel; zur Erkennung dieser Lage des Cylinders diente eine kleine, auf Papier gezeichnete Scala, die nahe dem Wismuthstabe am Spiralenende passend befestigt war. Die Aufhängevorrichtung ist in ein horizontales Brett eingelassen, welches von zwei

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126. p. 1. 1865.

starken Säulen getragen wird; die Säulen selbst sind an die Tischplatte festgeschraubt.

Weil bei der Bestimmung des Trägheitsmomentes nach der Gauss'schen Methode die Schwingungsdauer des Balkens mit angehängten Gewichten sehr gross ausfiel, war unterhalb des Balkens an einem in seiner verlängerten Drehaxe befindlichen Stift noch ein Messingschiffchen zur Aufnahme eines cylindrischen Magnetes angebracht. Bei der Bestimmung des Trägheitsmomentes wird der Magnet in das Schiffchen eingelegt, und sein aus den Dimensionen berechnetes Trägheitsmoment wird dann von dem Gesamtmoment in Abzug gebracht.

Um die infolge der Erwärmung der Rolle entstehenden Luftströmungen unschädlich zu machen, war folgende Einrichtung getroffen. In das Innere des Messingrohrs, auf welches die Rolle gewickelt ist, ist eine kurze, doppelwandige, an einem Ende verschlossene Pappröhre eingeschoben; ein Pappkasten mit entsprechenden Glaswänden, um die Bewegung des Balkens zu beobachten, umgibt ferner den Balken seiner ganzen Länge nach und schliesst an die Pappröhre an; oben hat der Kasten eine kleine Oeffnung, um den Aufhängedraht hindurchzulassen. Endlich steht die Rolle sammt der Aufhängevorrichtung noch unter einem grossen Kasten mit Glaswänden, von denen die dem Beobachtungsfernrohr zugewendete aus Spiegelglas besteht. Die Verschiebungen, welche der Balken beim Hindurchleiten eines Stromes durch die Rolle zeigte, erfolgten nun auch mit grosser Regelmässigkeit, während sich ohne die erwähnten Vorsichtsmassregeln der störende Einfluss der Erwärmung der Rolle sehr bemerkbar machte.

Bei jedem Versuch wird durch eine vorläufige Bestimmung ungefähr die Grösse der Verschiebung der Ruhelage des Balkens ermittelt und dann mit der Schraube am Torsionskopfe der Aufhängung dem Balken eine solche Stellung gegeben, dass die Wismuthmitte in der abgelenkten Lage des Balkens ziemlich genau in die Endfläche der Spirale fällt. Sodann wird eine Bestimmung der Schwingungsdauer des Balkens ausgeführt; diese geschieht durch electriche



Registrirung der Durchgänge durch die Ruhelage, während auf dem Papierstreifen des Registrirapparates zugleich die Secundenmarken einer astronomischen Uhr verzeichnet werden. Nachdem die Stärke des die Rolle durchfliessenden Stromes  $i$  gemessen ist, bestimmt man aus mehreren Umkehrpunkten die Ruhelagen des Balkens abwechselnd bei offenem und geschlossenem Stromkreise; auch werden zuweilen Versuche bei entgegengesetzter Stromrichtung gemacht; schliesslich wird die Stromstärke nochmals gemessen.

Ich gebe zunächst ein vollständiges Protocoll einer solchen Versuchsreihe:

Wismuth Nr. 1; Länge  $\lambda = 2m = 9,5$  cm., Durchmesser  $2\rho = 0,965$  cm., Dichte  $\sigma = 9,813$ , die Mitte des Cylinders befindet sich in der Endfläche der Spirale, wenn die Zahl 550 der Scala am Fadenkreuze des Fernrohrs erscheint. Der Strom wird von acht Bunsenelementen geliefert und durchfliesst sämtliche Drahtlagen der Rolle. Schwingungsdauer  $T = 55,79$  Sec.; Ausweichung der Nadel der Tangentenbussole: 156,4 Scalenstriche. Die Ruhelagen des Balkens, bei offenem ( $o$ ) und geschlossenem ( $g$ ) Strome sind bei den Zahlen:

$o$ :	443,4	444,8	446,2	447,3	448,8
$g$ :	550,0	551,6	553,0	554,5	

Die Ruhelage bei offenem Strom verschiebt sich allmählich (wohl infolge elastischer Nachwirkung), aber ziemlich regelmässig; nimmt man daher das Mittel je zweier auf einander folgenden Ruhelagen bei offenem Strom und verbindet es mit dem dazwischenliegenden Werthe derselben bei geschlossenem Strom, so erhält man die Verschiebungen:

105,9, 106,1, 106,3, 106,5.

Die nochmalige Strommessung gibt 156,9 Scalenth. Ausweichung. Nun war die Scalendistanz an der Tangentenbussole  $d = 1932$ , jene beim Wismuth  $\delta = 3411$  Scalentheile, die Mittelwerthe von  $\alpha$  und  $A$  reduciren sich daher mit Rücksicht auf jene Distanzen auf  $A = 106,09$ ,  $\alpha = 156,4$  und es ist:

$$\frac{A}{\alpha^2 T^2} = 1,393 \cdot 10^{-6}.$$

In gleicher Weise sind die Beobachtungen bei anderen Stromstärken angestellt, jedesmal wurden sämmtliche 13 Lagen der Rolle verwendet; die nachstehende Tafel gibt die erhaltenen Resultate.

Nr.	Zahl der Bunsen-elemente	$T$	$A$	$\alpha$	$\frac{A}{\alpha^2 T^2}$
1	2	55,82	8,94	45,10	$1,392 \cdot 10^{-6}$
2	3	55,82	19,18	66,55	1,390
3	4	55,79	32,59	87,14	1,378
4	8	55,79	106,09	156,4	1,393
5	12	55,69	212,4	223,8	1,367

Bei den folgenden Angaben sind stets Centimeter, Gramm und Secunde als Einheiten zu Grunde gelegt.

Das Trägheitsmoment des Balkens mit dem Wismuth wurde  $K = 52591$  gefunden; die Länge des Hebelarmes ist  $s = 22,11$ , der Reductionsfactor der Tangentenbusssole  $R = 7,631$ ,  $Nv = 2303/49,7 = 46,336$ ; mit Rücksicht auf die oben angegebenen Werthe von  $m$ ,  $\varphi$ ,  $b$ ,  $\beta$  und  $l$ , ferner von  $d$  und  $\delta$  berechnet sich der Factor  $f = 10,108$  und damit ergeben die Versuche:

Nr.	$k$	$X$	Nr.	$k$	$X$
1	$14,07 \cdot 10^{-6}$	25,8	4	$14,08 \cdot 10^{-6}$	89,5
2	14,05	38,1	5	13,82	128,0
3	13,93	49,9			

Mittel  $k = 13,99 \cdot 10^{-6}$ . 1)

1) Aus den Messungen der diamagnetelectrischen Induction ergab sich für dasselbe Wismuth das Moment der Masseneinheit durch die Scheidekraft 1 hervorgerufen:  $\frac{1}{570117} = 1,492 \cdot 10^{-8}$  (l. c. p. 25. 1877). Wie oben (p. 278 Anm.) angegeben wurde, ist damals die Scheidekraft in der Rolle (134,3) etwas zu gross berechnet worden, sie betrug nur 130,4. Mit Rücksicht hierauf ergibt sich aus den älteren Beobachtungen für die Masseneinheit Wismuth die Zahl  $1,535 \times 10^{-6}$  und für die Volumeneinheit (Dichte 9,81)  $k = 15,05 \cdot 10^{-6}$ . Nimmt man dagegen den aus den obigen Versuchen hervorgehenden Werth  $k = 13,99 \times 10^{-6}$  als richtig an, so folgt umgekehrt die Grösse  $m$  (Moment der Masseneinheit des Eisenellipsoides bei der Scheidekraft 130,4) der Werth 209,1; rechnet man hieraus  $c$  (Maximum des Moments eines Gramms Eisens), so findet man 215,7, was mit dem v. Waltenhofen (Pogg. Ann. 137. p. 529. 1869) als Mittel aus den Beobachtungen verschiedener Forscher angegebenen Werth 212,5 C. G. S. nahe übereinstimmt. (S. auch J. Haubner, Wien. Ber. 82. p. 771. 1880. C. Fromme, Wied. Ann. 13. p. 695. 1881.



Unter  $X$  ist noch die „mittlere Scheidekraft“ angeführt, gemessen in den angegebenen Einheiten, d. i. die Grösse der Scheidekraft, welche in der Endfläche der Rolle in der Axe derselben herrscht; die Berechnung hat hier nach der Formel:

$$X = \frac{2\pi N r l i}{b - \beta} \log \frac{b + \sqrt{l^2 + b^2}}{\beta + \sqrt{l^2 + \beta^2}} = 289,7 i$$

zu geschehen.

Ich theile weiter die Resultate mit, welche sich bei Versuchen mit zwei anderen Wismuthcylindern Nr. 2 und Nr. 3 herausstellten. An dem Apparate war insofern eine kleine Veränderung vorgenommen, als der an dem Balken befestigte Glasstab, welcher die Wismuthcylinder trägt, unter spitzem Winkel derart gebogen worden war, dass bei einer kleinen Drehung des Balkens die Axe des Cylinders sich möglichst genau in der Axe der Drahtrolle verschob; es fiel also die Drehungsaxe des Balkens in die durch die Endfläche der Rolle gelegte Ebene. Der Drahttring an der Tangentenbussole, den der Strom  $i$  durchfloss, war etwas entfernter von der Nadel aufgestellt, als bei den früheren Messungen, der Reductionsfactor war  $R = 7,969$ . Es wurden ferner die Drahtlagen der Rolle in verschiedener Zahl angewendet, indem entweder nur die innerste oder die drei innersten Lagen ausgeschaltet waren.

Wismuth Nr. 2; Länge 9,95 cm, Durchmesser 0,834 cm, Dichte 9,820.

Nr.	Zahl der Elemente	Zahl der Drahtlagen	$T$	$A$	$\alpha$	$\frac{A}{\alpha^2 T^2}$
1	6	13	47,34	36,97	121,1	$1,125 \cdot 10^{-6}$
2	10	13	47,34	87,90	186,9	1,123
3	10	12	47,41	76,95	190,2	0,946
4	6	10	47,33	29,17	141,2	0,653
5	10	10	47,33	66,70	215,2	0,643

Es war  $K = 37693$ ,  $s = 21,22$ ,  $d = 1957$ ,  $\delta = 2458$ . Für die Versuche Nr. 1 und 2 berechnet sich  $f = 12,833$ , für Nr. 3 ist  $f = 15,333$ , endlich für Nr. 4 und 5 folgt  $f = 22,667$ ; damit ergeben sich folgende Werthe:



Nr.	$k$	$X$	Nr.	$k$	$X$
1	$14,44 \times 10^{-6}$	71,4	4	$14,80 \cdot 10^{-6}$	64,1
2	14,41	110,2	5	14,57	97,8
3	14,50	103,8			

Mittel  $k = 14,54 \cdot 10^{-6}$ .

Wismuth Nr. 3; Länge 9,95 cm, Durchmesser 0,835 cm, Dichte 9,818. Zahl der verwendeten Drahtlagen 12, Mittel der Schwingungsdauer vor und nach den Versuchen 43,53 Sec.

Nr.	Zahl der Elemente	$A$	$\alpha$	$\frac{A}{\alpha^2 T^2}$
1	4	10,62	88,61	$0,7135 \cdot 10^{-6}$
2	6	21,07	125,0	0,7114
3	8	31,55	153,1	0,7104
4	10	46,22	185,8	0,7066

Der Factor  $f$  ergibt sich = 18,974 und damit folgt:

Nr.	$k$	$X$	Nr.	$k$	$X$
1	$13,54 \cdot 10^{-6}$	39,2	3	$13,48 \cdot 10^{-6}$	67,6
2	13,50	55,2	4	13,41	82,2

Mittel  $k = 13,48 \cdot 10^{-6}$ .

Die Differenzen, welche die Werthe  $k$  für die drei verschiedenen Wismuthcylinder zeigen, sind sehr merklich; man könnte vermuthen, dass die Beobachtungsfehler, namentlich die Unsicherheit in der Bestimmung der Trägheitsmomente die Unterschiede von  $k$  verursacht haben. Dagegen scheint aber der folgende Umstand zu sprechen: Der Neusilberdraht, an dem der Balken hing, war bei den Versuchen mit Wismuth Nr. 1 und Nr. 2, obwohl sie zu verschiedenen Zeiten gemacht wurden, derselbe, es muss daher das statische Directionsmoment  $D$  der Torsionskraft des Drahtes sehr nahe dasselbe sein. Berechnet man mit den oben angegebenen Werthen der Trägheitsmomente und dem Mittelwerthe der Schwingungsdauer jenes Moment  $D$ , so erhält man für dasselbe 166,8 und 168,0, welche Werthe so gut übereinstimmen, dass bedeutende Fehler bei den Bestimmungen der  $K$  wohl ausgeschlossen sind. Es dürfte vielmehr die Verschie-

denheit von  $k$  in der Beschaffenheit der verwendeten Wismuthcylinder ihren Grund haben.<sup>1)</sup>

Ich habe endlich auch aus derselben Wismuthmasse, aus welcher der bei den Inductionsversuchen (erste Methode) gebrauchte grosse Cylinder gegossen worden war, noch eine kleine Stange hergestellt und nach der zweiten Methode untersucht. Die Dimensionen des kleinen Cylinders waren: Länge 7,28 cm, Durchmesser 1,001 cm, Dichte 9,814. Trägheitsmoment  $K = 38960$ , der Factor  $f$  berechnete sich zu 16,83. Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Resultate:  $T = 44,89$  Sec.

Zahl der Elemente	$A$	$\alpha$	$\frac{A}{\alpha^2 T^2}$	$k$	$X$
6	27,12	126,6	$0,8397 \cdot 10^{-6}$	$14,13 \cdot 10^{-6}$	55,9
9	52,50	176,4	0,8373	14,09	78,0

Das Mittel der beiden Werthe  $k = 14,11 \cdot 10^{-6}$  weicht von dem nach der ersten Methode gefundenen (13,57) allerdings um nahe 4 Proc. ab, doch kann die Uebereinstimmung der auf zwei voneinander gänzlich verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate immerhin eine gute genannt werden.<sup>2)</sup>

Selbstverständlich wurde auch untersucht, ob eine Einwirkung der vom Strom durchflossenen Rolle auf die Aufhängevorrichtung allein vorhanden sei. Bei schwächeren Strömen zeigte sich keine bemerkbare Wirkung; erst bei Anwendung eines Stromes von zehn Bunsenelementen, der sämtliche Lagen der Rolle durchfloss, war eine kleine Bewegung des Balkens zu sehen: sie betrug etwa 0,8 Theilstriche der Scala, und zwar wurde der Balken gegen die

1) Hr. Assistent Hinteregger hatte die Güte, Proben des Metalls, aus den die drei Cylinder hergestellt waren, auf ihren Eisengehalt zu untersuchen; er fand in allen drei Wismuthproben Spuren von Eisen, durch ein Titirverfahren mit übermangansaurem Kali ergaben sich die Eisengehalte zwischen 0,02 und 0,05 Proc., doch hat das Wismuth mit dem stärksten Eisengehalt (Nr. 1) nicht die kleinste Diamagnetisirungszahl.

2) Bei diesen Versuchen und jenen mit Wismuth Nr. 3 war ein anderer Neusilberdraht verwendet, als bei Nr. 1 und Nr. 2; rechnet man  $D$  für diesen Draht aus  $K$  und  $T$ , so findet man 191,2 und 191,4 also wieder sehr gute Uebereinstimmung.

Spirale hingezogen, Es wären daher die bei grossen Scheidekräften (etwa von  $X = 90$  angefangen) gefundenen Ablenkungen  $A$  etwas zu klein beobachtet worden; indess ist der Betrag, um den die Ablenkungen zu vergrössern wären, so unbedeutend, dass er innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen liegt und daher füglich vernachlässigt werden kann.

Dritte Methode. In der zweiten, bereits oben erwähnten Abhandlung Boltzmann's ist das Drehungsmoment berechnet, welches eine Spirale von grosser Länge auf einen nahe ihrem Ende befindlichen und nahe conaxialen diamagnetischen Cylinder ausübt. Haben  $\rho$ ,  $b$ ,  $\lambda$ ,  $N$ ,  $i$  und  $h$  dieselben Bedeutungen wie früher, und ist  $h$  die Entfernung der Wismuthmitte von der Endfläche der Spirale, so findet Boltzmann für das Drehmoment, welches den Winkel  $\alpha$  (zwischen der Axe des Cylinders und der Spiralaxe) zu vergrössern sucht, den Ausdruck:

$$M = -2\pi^3 k N^2 i^2 \rho^2 b^2 \alpha F(h),$$

$$\text{worin: } F(h) = \left[ \frac{b^2 - 2h(h+u)}{b^2 \sqrt{w}} - \frac{b^2 - h^2}{\sqrt{w^3}} + \frac{2h(h+u)^2}{b^2 \sqrt{w^5}} + \frac{2h}{w} \right. \\ \left. + \frac{(9h^2 - 13b^2)(h+u)}{16b^2 w} - \frac{5b^2 h}{4w^2} - \frac{5(h^2 - b^2)(h+u)}{8w^2} \right. \\ \left. + \frac{3(3h^2 + b^2)}{16b^3} \arctan \frac{h+u}{b} \right] \Big|_{u=-\frac{h}{2}}^{u=+\frac{h}{2}}$$

$$w = b^2 + (h+u)^2 \quad (\text{l. c. p. 585, Formel 28}).$$

Für den Fall, dass die Spirale aus  $v$  Lagen besteht, soll angenommen werden, dass man statt der den verschiedenen Lagen entsprechenden Werthe von  $b$  deren Mittelwerth setzen dürfe.  $N$  bedeutet natürlich dann die auf die Längeneinheit entfallende Windungszahl der ganzen Spirale. Es sei der Cylinder in seiner Mitte so aufgehängt, dass er in horizontaler Ebene schwingt, und es falle seine Ruhelage mit der Axe der Rolle zusammen, so wird durch die Wirkung der vom Strome durchflossenen Rolle die Schwingungsdauer des Cylinders vergrössert; heisst dieselbe, wenn kein Strom durch die Rolle fliesst,  $T$  und  $\theta$  die kleine Aenderung der Schwingungsdauer beim Strome  $i$ ,  $K$  das Trägheits-



moment des Cylinders bezogen auf die Aufhängungsaxe, so folgt zur Bestimmung von  $k$  die Gleichung:

$$(3) \quad k = - \frac{K}{\pi N^2 \rho^2 b^2 F(k)} \cdot \frac{\vartheta}{i^2 T^3} \left( 1 - \frac{3\vartheta}{2T} \right).$$

Ein Wismuthcylinder von der Länge  $\lambda = 10,09$  cm und dem Durchmesser  $2\rho = 0,702$  cm wurde an Coconfäden bifilar vor dem Ende der bei den vorigen Versuchen (zweite Methode) gebrauchten Rolle aufgehängt, sodass in der Ruhelage seine Axe in die Spiralaxe fiel. Um seine Schwingungsdauer bestimmen zu können, sind an seinen beiden Endflächen kurze, feine Glasfäden mit Schellack angekittet, und ein Fernrohr ist derart eingestellt, dass sich die Bilder der Glasfäden genau decken, wenn der Cylinder sich in der Ruhelage befindet; es werden dann, wenn der Cylinder schwingt, auf electricischem Wege die Momente registriert, in denen die Bilder der Glasfäden sich kreuzen. Solche Beobachtungen werden nun abwechselnd bei offenem und geschlossenem Stromkreise ausgeführt, ohne dass dabei das Wismuth von neuem zum Schwingen angeregt wird; die einzelne Beobachtung einer Schwingungsdauer erforderte eine Zeit von circa zwölf Minuten. Indem dann die Differenzen zwischen den bei geschlossener und offener Kette erhaltenen Werthen genommen werden, ergeben sich wegen der Abnahme der Schwingungsweite abwechselnd grössere und kleinere Werthe für  $\vartheta$ ; die Mittel aus je zwei auf einander folgenden Werthen weichen meist nur wenig voneinander ab und zeigen die Wirkung der vom Strom durchflossenen Rolle auf das Wismuth an. Um Störungen durch die Erwärmungen der Rolle möglichst hintanzuhalten, befindet sich der schwingende Cylinder in einer doppelwandigen Röhre, die beiderseits mit Glasplatten verschlossen ist und oben einen Schlitz hat, um die Aufhängefäden hindurchzulassen; die Röhre ragte bei den ersten Versuchen zum Theil ins Innere der Rolle hinein. Neben das Wismuth war in die Röhre die Kugel eines Thermometers gebracht, und dieses zeigte, dass in der Zeit einer Versuchsreihe die Temperatur im Innern allmählich um 3–4 Grade stieg. Ueber die Rolle und die Aufhängevorrichtung war wieder der grosse Glaskasten gestellt.

Bei verschiedenen Entfernungen ( $h$ ) der Wismuthmitte von der Endfläche der Rolle wurden Beobachtungen gemacht, desgleichen jedesmal bei verschiedenen Stromstärken ( $i$ ). Dabei floss der Strom durch die acht äusseren Lagen der Rolle, welche eine Gesamtzahl von 1412 Windungen haben, sodass  $N = 1412/49,7 = 28,41$  zu setzen ist; der mittlere Radius ist  $b = 5,37$  cm.

Obwohl nun die bei demselben  $h$  erhaltenen Werthe von  $k$  verhältnissmässig gut übereinstimmen, ergab sich  $k$  aus den bei verschiedenen  $h$  gemachten Beobachtungen sehr abweichend. Je kleiner  $h$  war, je grösser also der in die Rolle hineinragende Theil des Cylinders war, um so grösser wurde  $k$  gefunden.<sup>1)</sup>

Da es nicht wahrscheinlich schien, dass die geringe, allmähliche Temperaturerhöhung von so bedeutendem Einflusse sei, so konnte die Richtigkeit der bei der Berechnung zu Grunde gelegten Formel in Zweifel gezogen werden. Ich habe deshalb versucht, die Formel für das Drehungsmoment auf einem anderen Wege zu berechnen, der von dem von Boltzmann eingeschlagenen vollkommen verschieden ist. Ich gebrauchte dazu die von Stefan<sup>2)</sup> angewandte Methode, indem ich das Potential der vom Strom durchflossenen Spirale auf einen in ihrer Axe befindlichen Punkt in der Form:

$$U = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + \dots$$

darstellte. Der Anfangspunkt der Coordinaten liege in der Wismuthmitte, also in der Axe der Spirale im Abstände  $h$  vom Ende derselben, und die  $X$ -Axe falle mit der Spiralenaxe zusammen. Es ist dann für eine Spirale von der Länge  $l$ :

$$U = 2\pi Ni[l - \sqrt{b^2 + (l + h + x)^2} + \sqrt{b^2 + (h + x)^2}].$$

Entwickelt man diesen Ausdruck unter der Voraussetzung, dass  $l$  gegen  $b$  gross ist, nach Potenzen von  $x$ , so ergeben sich für die Coefficienten die Werthe:

1) Für  $h = 1,8$  cm folgte  $k$  fast doppelt so gross, als für  $h = 5$ ; in letzterem Falle fiel das Ende des Cylinders mit der Endfläche der Rolle zusammen, sodass sich das Wismuth ausserhalb der Rolle befand, die den Cylinder umgebende Röhre war aber dabei in den Innenraum der Spirale eingeschoben.

2) Schuhmeister, Wien. Ber. 83. p. 46. 1881.



$$A_1 = -2\pi Ni \frac{e-h}{e}, \quad A_2 = 2\pi Ni \frac{b^2}{2e^3}, \quad A_3 = -2\pi Ni \frac{b^2 h}{2e^3},$$

$$A_4 = 2\pi Ni \frac{b^2(4h^2 - b^2)}{8e^7}, \quad A_5 = -2\pi Ni \frac{b^2 h(4h^2 - 3b^2)}{8e^9}, \quad \text{etc.,}$$

wo  $e^2 = b^2 + h^2$ .

Für einen ausserhalb der Axe im Abstände  $a$  von derselben befindlichen Punkt ist sodann das Potential (l. c. p. 47):

$$V = A_0 + A_1 x + A_2 \left(x^2 - \frac{a^2}{2}\right) + A_3 \left(x^3 - \frac{3}{2} x a^2\right) \\ + A_4 \left(x^4 - 3x^2 a^2 + \frac{3}{8} a^4\right) + \dots$$

Um das Drehungsmoment  $M$  zu finden, welches auf einen schwingenden diamagnetischen Körper ausgeübt wird, dessen Drehungsaxe in die  $Z$ -Axe des Coordinatensystems fällt, hat man zu bilden:

$$M = \frac{k}{2} \iiint \left\{ y \frac{d}{dx} \left[ \left( \frac{dV}{dx} \right)^2 + \left( \frac{dV}{da} \right)^2 \right] - x \frac{d}{dy} \left[ \left( \frac{dV}{dx} \right)^2 + \left( \frac{dV}{da} \right)^2 \right] \right\} dx dy dz;$$

die Integrationsgrenzen sind durch die Dimensionen des Körpers bestimmt. Für einen cylindrischen Körper, dessen Radius  $\rho$  klein im Vergleich zu seiner Länge  $\lambda$  ist, und dessen Axe mit der Axe der Spirale den kleinen Winkel  $\alpha$  bildet, erhält man:

$$M = k \frac{\pi \rho^2 \lambda^3}{4} \alpha [3 A_1 A_3 + A_2^2 + (9 A_3^2 + 22 A_2 A_4 + 25 A_1 A_5) \frac{\lambda^2}{10} + \dots];$$

setzt man darin für die Coefficienten ihre oben angegebenen Werthe, so folgt:

$$M = k \frac{\pi^3 N^2 i^2 b^2 \rho^2 \lambda^3}{4 e^3} \alpha \left[ 6h + \frac{b^2 - 6h^2}{e} \right. \\ \left. - \frac{\lambda^2}{20 e^4} \left( 25h(3b^2 - 4h^2) + \frac{11b^4 - 137b^2 h^2 + 100h^4}{e} \right) + \dots \right]$$

Dieser Ausdruck des Drehmoments, der für den Fall, wo  $\lambda$  gegen  $e$  nicht gross ist, verwendet werden kann, ist in vollständiger Uebereinstimmung mit demjenigen, den man aus Boltzmann's Formel (p. 296) erhält, wenn man daselbst nach Potenzen von  $\lambda$  entwickelt und bei den Gliedern mit  $\lambda^5$  stehen bleibt.

Da hiernach die Formel bestätigt erscheint, so müssen die Abweichungen in den Werthen von  $k$ , welche die Beobachtungen bei verschiedenen  $h$  ergeben, dem Einfluss der



Temperatur zugeschrieben werden; es bleibt dabei bemerkenswerth, dass die Wirkung verhältnissmässig rasch beim Schliessen des Stromes auftritt und beim Oeffnen wieder bald verschwindet. Jedenfalls sind die Abweichungen nicht aus der Veränderung des Trägheitsmoments infolge der Temperaturerhöhung des Wismuths zu erklären, natürlich auch nicht aus der Aenderung der Bifilarkraft, sondern vermuthlich aus der Veränderung der Torsionskraft der Coconfäden.<sup>1)</sup>

Der Verlauf der Function  $F(h)$  für die oben angegebenen Dimensionen der Spirale und des Wismuthcylinders ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

$h$	$F(h)$	$h$	$F(h)$
0	-0,0366	35	-0,1083
9	640	40	1072
18	869	50	968
30	1048	88	248

Ich habe auch einige Beobachtungen angestellt, wo sich das Wismuth sammt der Röhre ganz ausserhalb der Spirale befand und überdies noch zwischen der Spirale und dem Schwingungskästchen des Cylinders eine Glasplatte aufgestellt war.  $h$  hatte in diesem Falle den Werth 88; hier konnte der Temperatureinfluss jedenfalls nur noch sehr gering sein, freilich ist aber auch die Veränderung der Schwingungsdauer sehr klein, und sind deshalb die erhaltenen Resultate mit verhältnissmässig grossen Beobachtungsfehlern behaftet. Ich beschränke mich daher auf die Mittheilung zweier Versuchsreihen, die bei verschiedenen Schwingungsdauern ausgeführt wurden.

Für die mittlere Schwingungsdauer  $T = 37,543$  ergab sich bei der Stromstärke  $i = 0,3362$  (sechs Bunsen's) als Mittel von vier Werthen  $\vartheta = 0,061$ ; bei einer Wiederholung der Beobachtung war  $T = 37,570$ ,  $i = 0,3428$ ,  $\vartheta = 0,064$ : mit den Mittelwerthen von  $T$ ,  $i$  und  $\vartheta$  ist  $\vartheta/i^2 T^3 = 10,2 \cdot 10^{-6}$ .

1) Von der Richtigkeit dieser Annahme habe ich mich nachträglich durch besondere Versuche überzeugt.

Bei einer grösseren Schwingungsdauer  $T = 49,88$  und der Stromstärke  $i = 0,340$  war im Mittel  $\vartheta = 0,155$ , somit  $\vartheta/i^2 T^3 = 10,8 \cdot 10^{-6}$ .

Das Trägheitsmoment des Wismuthcylinders, aus seinen Dimensionen berechnet, ist  $K = 326,6$ , damit folgt:

$$\frac{K}{\pi N^2 \rho^2 b^3 F(h = 88)} = -1,4630,$$

und für:  $\frac{\vartheta}{i^2 T^3} = 10,5 \cdot 10^{-6}$ ,

ergibt sich:  $k = 15,3 \cdot 10^{-6}$ .

In Anbetracht der Kleinheit der Wirkung ist die Uebereinstimmung des Werthes von  $k$  mit den nach den beiden ersten Methoden gefundenen befriedigend. Eine Verstärkung der Wirkung durch Vergrösserung der Stromstärke schien mir ohne erheblichen Vortheil, da die Erwärmung der Rolle ebenfalls (prop. mit  $i^2$ ) zunimmt; auch für diamagnetische Körper von kleinerer Dichte als Wismuth werden die Verhältnisse kaum erheblich günstiger sein. Es kann daher diese Methode wohl nur unter Anwendung kräftiger Electromagnete, wie sie bei den Versuchen von Jacques und Schuhmeister benutzt wurden<sup>1)</sup>, genaue Resultate ergeben, vorausgesetzt, dass für die Abhaltung der Erwärmung ausreichend Sorge getragen wird.

Vierte Methode. Bei dieser habe ich versucht, durch directe Messung der Fernwirkung des diamagnetisirten Wismuths die Zahl  $k$  zu ermitteln. Die Anordnung des Versuchs ist im wesentlichen dieselbe wie bei W. Weber<sup>2)</sup> zur Nachweisung der diamagnetischen Polarität. Ein kurzer Wismuthcylinder wird zwischen zwei starke Magnetpole gebracht und die Einwirkung beobachtet, welche dadurch auf eine in der Nähe aufgehängte Magnetometernadel hervorgebracht wird. Die Scheidekraft  $X$  zwischen den Magnetpolen

1) In der Mitte zwischen den Polen des von Schuhmeister angewendeten Electromagnets war die magnetisirende Kraft (gegeben durch den Coëfficienten  $A_1$ ) bei Erregung durch ein Bunsenelement etwa  $4\frac{1}{4}$ , bei Erregung durch sechs Bunsen aber fast 30mal so gross, als bei den obigen Versuchen für die Stelle der Wismuthmitte.

2) W. Weber, Pogg. Ann. 73. p. 241. 1848.

wird durch den Inductionsstrom bestimmt, der in einer dem Wismuth an Grösse nahe gleichen Drahtrolle beim Umdrehen derselben im Magnetfeld oder Herausbewegen aus dem Felde entsteht. Das Drehmoment der Magnetpole auf die Nadel ist durch einen von der Seite genäherten Magnetstab compensirt, und das zwischen die Pole gebrachte Wismuth befindet sich gegen die Nadel in der ersten Hauptlage. Bezeichnen wir wieder mit  $\lambda$  die Länge, mit  $2\rho$  die Dicke des Wismuthcylinders, sei ferner  $H'$  die Grösse der an der Stelle der Magnetometernadel herrschenden magnetischen Richtkraft,  $\theta$  das Torsionsverhältniss des Aufhängefadens und  $\varphi$  der Ablenkungswinkel der Nadel beim Einbringen des Wismuths zwischen die Pole, endlich  $r$  die Entfernung der Wismuthmitte von der Nadel, so ist:

$$(4) \quad k = \frac{H' (1 + \theta) \cdot \varphi}{X \rho^2 \pi \left[ \frac{1}{\left(r - \frac{\lambda}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(r + \frac{\lambda}{2}\right)^2} \right]};$$

dabei muss die Länge der Magnetometernadel klein sein gegen  $r$ .

$H'$  wurde bestimmt entweder durch Vergleichung der Schwingungsdauer der Nadel beim Versuche mit jener, welche unter Einwirkung der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus herrscht, oder durch Vergleichung der Ablenkungen, welche ein stets in dieselbe Lage zur Nadel gebrachter Magnetstab in beiden Fällen hervorruft. Die Magnetometernadel, deren Länge 1,8 cm war, befand sich in einem gut verschlossenen Glaskasten und trug einen Spiegel; ihre Schwingungen waren durch eine kleine in Wasser tauchende Fahne gedämpft. Man beobachtete sowohl direct aus Umkehrpunkten die vom Wismuth bewirkten Ablenkungen der Magnetnadel, als auch die Schwingungsbogen, welche entstanden, wenn das Wismuth im Rhythmus der Nadelschwingungen zwischen die Magnetpole gebracht und wieder entfernt wurde; aus diesen lässt sich mit dem beobachteten Decrement der Schwingungen die Ablenkung  $A$  nach der Formel:

$$A = g \frac{x - 1}{x + 1}$$



berechnen, wo  $g$  der Multiplicationsgrenzbogen,  $\alpha$  das Dämpfungsverhältniss ist<sup>1)</sup>:

Die Magnete, zwei breite, sehr stark magnetisirte Stahlamellen von van Wetteren, waren auf einer Eisenplatte vertical befestigt, sodass sie mit dieser einen Hufeisenmagnet bildeten. Die Verbindungslinie ihrer Pole stand, wie erwähnt, senkrecht zum magnetischen Meridian und traf verlängert die kleine Magnetometernadel. Der Wismuthcylinder war bifilar an der Zimmerdecke aufgehängt und konnte mit Hülfe eines über eine Rolle laufenden Fadens leicht zwischen die Magnetpole gebracht oder entfernt werden.

Versuch 1. Länge des Wismuths  $\lambda = 6,0$  cm, Durchmesser  $2\varrho = 1,4$  cm, Entfernung der Wismuthmitte von der Nadel  $r = 17,0$  cm, Schwingungsdauer  $t$  der Nadel unter Einfluss der Horizontalcomponente ( $H$ ): 3,50, Schwingungsdauer beim Versuch  $t' = 3,79$  Sec.; daher  $H' = H(t^2/t'^2) = 0,181$ , da  $H = 0,213$ ;  $\theta$  ist verschwindend. An einer im Abstände  $d = 4360$  vom Spiegel aufgestellten Scala gemessen, ergaben sich die Mittelwerthe aus drei Versuchsreihen  $A = 0,96, 0,90, 0,94$  Scith.; die durch Multiplication erhaltenen Grenzbogen waren bei zwei Versuchen  $g = 9,29$  und  $8,86$  Scith., woraus sich mit  $\alpha = 1,215$  die Werthe  $A = 0,90$  und  $0,86$  ergeben. Die Scheidekraft zwischen den Magnetpolen, deren Distanz etwa 9 cm betrug, war  $X = 90,1$ ; daraus folgt:

$$k = 13,1 \cdot 10^{-6}.$$

Versuch 2. Mit einem anderen Wismuthcylinder von demselben Durchmesser, aber nur 2,3 cm Länge, wurde in ähnlicher Weise beobachtet; die Magnetlamellen hatten nur etwa 3 cm Abstand voneinander, und das Magnetfeld zwischen den Polen, in dem die Scheidekraft  $X = 210$  herrschte, war bis auf etwa 3% homogen. Die Grösse der magnetischen Richtkraft  $H'$  wurde aus der Ablenkung bestimmt, die ein Magnetstab bewirkte, der in eine bestimmte Entfer-

1) Bei der gewöhnlichen Multiplicationsmethode, wo die Richtung der ablenkenden Kraft im Rhythmus der Nadelschwingungen umgekehrt wird, steht der Grenzbogen  $G$  mit der Ablenkung  $A$  bekanntlich in der Beziehung  $A = (G/2) \cdot (\alpha - 1)/(\alpha + 1)$ .

nung von der Nadel in die zweite Hauptlage gebracht wurde; diese Ablenkung war beim Versuch 26,9 Scalentheile, während dieselbe 70,0 Sc. betrug, wenn die Magnetometernadel durch die horizontale Erdkraft gerichtet wurde; es ist also  $H' = 0,213 (70,0/26,9) = 0,554$ . Die Ablenkungen durch das Wismuth bei der Entfernung  $r=9,7$  cm ergaben sich in vier Versuchsreihen, auf die oben erwähnten Weisen bestimmt,  $A=1,43, 1,45, 1,41, 1,48$  Sc., wonach der Werth  $k = 13,6 \cdot 10^{-6}$  hervorgeht.

Es sind in neuerer Zeit über die Magnetisirungsfähigkeit wässeriger Lösungen von Eisenchlorid mehrere Bestimmungen<sup>1)</sup> gemacht worden; Silow zog aus seinen Untersuchungen, bei denen schwache Scheidekräfte zur Anwendung kamen, den Schluss, dass die Lösungen — ebenso wie das Eisen selbst — eine mit der Scheidekraft veränderliche Magnetisirungszahl besitzen. Ich habe nach der oben als „zweite“ angeführten Methode auch einige Versuche mit einer Eisenchloridlösung angestellt; dieselbe befand sich in einem cylindrischen Glasröhrchen, welches gerade so, wie die Wismuthcylinder, an dem am Ende des Holzbalkens befestigten Glasstäbchen aufgehängt wurde (s. p. 287). Die Dichte der untersuchten Flüssigkeit, welche schwach sauer reagirte, war 1,48, die Länge des Glasröhrchens  $2m = 10,24$ , sein innerer Durchmesser  $2\rho = 0,714$  cm. In der nachstehenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt, wobei die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie früher (p. 292).

$T$  vor den Versuchen = 26,80,  
nach „ „ = 26,75 Sec..

Zahl der Elemente	$A$	$\alpha$	$k$	$X$
1	6,40	25,55	$59,1 \cdot 10^{-6}$	14,2
2	23,78	50,2	56,9	27,9
3	49,7	72,9	56,4	40,5
4	86,1	95,7	56,7	53,2
6	179,7	138,6	56,4	77,0

1) Silow, Wied. Ann. 1. p. 481. 1877; Bull. de Moscou 53. p. 398. Beibl. 3. p. 810. 1879; Wied. Ann. 11. p. 324. 1880. Borgmann, Journ. der Petersb. phys. Ges. 10. p. 129. Beibl. 3. p. 812. 1879. Schubmeister l. c.



Es ist:  $k = 4,327 \frac{A}{a^2 T^2}.$

Da bei Anwendung eines einzigen Elementes die Ausweichung  $A$  nur wenige Scalentheile beträgt, so ist die Bestimmung von  $k$  aus dieser Beobachtung unsicher. Es scheint demnach die Magnetisirungszahl  $k$  bei den angewandten Scheidekräften  $X$  constant zu sein.<sup>1)</sup> Der obige Werth ist etwas grösser als der von Borgmann aus Versuchen mit Flüssigkeitsringen nach der zuerst von Stoletow<sup>2)</sup> angewandten Methode bei grossen magnetisirenden Kräften erhaltene ( $49 \cdot 10^{-6}$ ), während Schuhmeister für seine untersuchte Lösung (Dichte 1,395) aus Schwingungsbeobachtungen zwischen Magnetpolen im Mittel  $35 \cdot 10^{-6}$  fand.

## VII. Ueber das Funkeln der Sterne und die Scintillation überhaupt; von Karl Exner.

(Aus dem 84. Bde. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. Dec.-Heft. vom 17. Nov. 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Verfasser wurde durch seine Studien über die Scintillation dahin geführt, jene Theorie für richtig zu halten, welche die Erscheinungen der Scintillation lediglich auf die Brechungen der Strahlen in der Atmosphäre zurückführt, und welche schon von Huygens, Newton, Young und Biot für richtig gehalten wurde.

Den Ausgangspunkt fand der Verfasser in den Erscheinungen, welche in Arago's Scintillometer wahrgenommen werden.

Eine von einem unendlich entfernten Lichtpunkte kommende Planwelle verwandelt sich beim Durchgange durch die Objectivlinse eines Fernrohrs in eine sphärische concave Welle. Von irgend einer Ebene, auf welche das Ocular ein-

1) Nachschrift. Man sehe die unterdessen in Wied. Ann. 15. p. 225 u. p. 247. 1882 erschienenen Abhandlungen von H. W. Eaton und P. Silow. Die Tabelle auf p. 304 ist etwas ausführlicher als in den Wien. Ber. 85.

2) Stoletow, Pogg. Ann. 146. p. 439. 1872.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVII.



gestellt ist, gelangt man zu einem nahezu gleichmässig hellen Bilde von der Gestalt einer Kreisfläche.

Nimmt man aber auf die Beugung Rücksicht, d. h. betrachtet man die Erhellung eines Punktes des Gesichtsfeldes als resultirend aus der Interferenz der Elementarstrahlen, welche von den Punkten der sphärischen concaven Welle dahin gelangen, so erhält man ein genaueres Resultat. Das kreisförmige Bild erstreckt sich mit rasch abnehmender Intensität etwas über seine geometrische Grenze hinaus und zeigt in seiner ganzen Ausdehnung abwechselnd helle und dunkle, mit seinem Mittelpunkt concentrische Ringe. Der Mittelpunkt ist ein Maximum oder Minimum der Helligkeit je nach der Entfernung der Ebene, auf welche das Ocular eingestellt ist, vom Focus. Fällt diese Ebene insbesondere auf die Focalebene des Fernrohres, so ist das Centrum stets ein Maximum der Helligkeit, man hat das Fraunhofer'sche Beugungsphänomen der Oeffnung des Fernrohres. Wird das Ocular von dieser Stellung aus eingeschoben oder ausgezogen, so vergrössert sich die centrale helle Scheibe, und bald entsteht im Centrum ein dunkles Loch. Der Vergrösserung der Scheibe entsprechend, vergrössern sich auch die äusseren Ringe. Eine neue Verschiebung des Oculars im selben Sinne hat eine weitere Vergrösserung des Bildes zur Folge und die Bildung einer kleinen leuchtenden Scheibe in der dunklen Mitte, hierauf wieder das Entstehen eines dunklen Punktes in der nun hellen Mitte u. s. f. Die im Centrum auftauchenden, abwechselnd hellen und dunklen Punkte verwandeln sich also successive in Ringe von beständig zunehmender Zahl.

Die gegenseitige Entfernung zweier benachbarter dunkler Stellen auf der Axe des Fernrohres wird um so beträchtlicher, je kleiner die scheinbare Grösse der Oeffnung des Fernrohres bezogen auf den Focus ist, wird also dadurch vergrössert, dass man die Oeffnung des Instrumentes durch einen kreisförmig ausgeschnittenen Schirm reducirt. Während also die in Rede stehenden Beugungserscheinungen bei dem üblichen Verhältnisse der Grösse der Objectivöffnung zur Focaldistanz der Wahrnehmung nahezu entgehen, wer-

den sie bei Anwendung eines Schirmes ungemein deutlich sichtbar.

Die Lage der Maxima und Minima längs der Axe des Fernrohrs ist leicht zu berechnen.

Die gegenseitige Entfernung zweier benachbarter dunkler Stellen auf der Axe des Fernrohrs ist, wenn  $\omega$  der scheinbare Radius der Oeffnung, bezogen auf den Focus ist:

$$A = \frac{2\lambda}{\omega^2},$$

mit Ausnahme des gegenseitigen Abstandes der beiden dem Focus, welcher immer ein Maximum ist, unmittelbar benachbarten Minima, von welchen eines vor, das andere hinter dem Focus liegt. Der gegenseitige Abstand dieser beiden Minima ist doppelt so gross.

Diese Beugungserscheinungen im Fernrohre stehen in einer bemerkenswerthen Beziehung zur Scintillation, wie Arago bemerkt hat, welcher sagt: „Nehmen wir für einen Augenblick an, dass das Ocular des Fernrohres sich in einer der Lagen befinde, wo das Centrum des Sternbildes noch ganz dunkel und im Begriffe ist, bei weiterer Verschiebung leuchtend zu werden. Wenn der Stern nicht scintillirt, so wird alsdann die Gestalt des Bildes constant sein, bei leichter Scintillation dagegen erscheint in der Mitte des schwarzen Fleckens von Zeit zu Zeit ein kleiner leuchtender Punkt, als wenn man in diesem Augenblicke das Ocular ein wenig eingeschoben hätte. Ist das Funkeln lebhaft, so sind die Veränderungen dieser Art continuirlich.“

Die richtige Erklärung des Arago'schen Phänomens ist von Jamin gegeben worden, welcher bemerkt hat, dass, um die durch die Scintillation verursachten continuirlichen Veränderungen des Beugungsbildes zu erklären, es nothwendig und hinreichend ist, anzunehmen, dass die einfallenden Wellenflächen beständig ihre Gestalt ändern.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass diese Krümmungen durch Brechungen beim Durchgange durch die stets wechselnden Ungleichheiten der Atmosphäre entstehen.

Es wird nun gezeigt, wie man mit Hülfe der Arago's-

schen Erscheinungen den Grad dieser Krümmungen wenigstens der Grössenordnung nach bestimmen kann.

Die Erscheinungen sind dieselben, welche sich bei einer nicht scintillirenden Lichtquelle zeigen müssten, wenn entweder das Objectiv oder das Ocular kleine, unregelmässige Schwingungen längs der Axe des Fernrohres um eine mittlere Lage ausführen würden und beweisen, dass die Krümmungen der einfallenden Lichtwellenflächen sich beständig verändern.

Nimmt eine ursprünglich ebene Lichtwellenfläche eine sphärische Krümmung an, so ist der Effect in Bezug auf die Beugungsbilder derselbe, als würde sich die Brennweite des Fernrohres verändert haben. Ist  $A$  der Krümmungshalbmesser der einfallenden Wellenflächen, so hat man, da  $A$  stets sehr gross im Vergleiche mit der Brennweite  $p$  des Fernrohres ist, für die neue Brennweite näherungsweise:

$$v' = p \pm \frac{p^2}{A} \quad \text{und:} \quad p' - p = \pm p \cdot \frac{p}{A}.$$

Das Bild des Sternes erfährt also eine Verschiebung längs der Axe des Fernrohres, welche im Vergleiche mit der Brennweite sehr klein ist. Eine identische Verschiebung erfahren die Beugungsbilder, welche den Focus umgeben.

Die Wirkung einer sehr geringen spärischen Krümmung der einfallenden Wellenflächen besteht darin, sämmtliche Beugungsbilder längs der Axe des Fernrohres um den sehr kleinen Betrag:

$$\pm p \cdot \frac{p}{A}$$

zu verschieben, während die gegenseitige Lage derselben nahezu ungeändert bleibt.

Bei Anwendung einer nicht scintillirenden Lichtquelle muss man also das Arago'sche Scintillationsphänomen dadurch hervorbringen können, dass man zwischen Lichtquelle und Fernrohr intermittirend eine schwach brechende Linse bringt. In der That lässt sich dieser Versuch in verschiedener Weise anstellen.<sup>1)</sup>

1) Man richte ein Arago'sches Scintillometer nach einem nicht scintillirenden Stern und schiebe sodann ein Stück Spiegelglas vor der



Man richte das Arago'sche Scintillometer auf einen scintillirenden Fixstern und messe den Spielraum  $\alpha$ , innerhalb dessen das Ocular verschoben werden kann, ohne dass das Arago'sche Phänomen, d. h. der Wechsel zwischen hell und dunkel im Centrum der Erscheinung, aufhört wahrgenommen zu werden. Man hat dann für die grössten Krümmungen der Wellenflächen während der Zeit der Beobachtung:

$$A = \frac{2p^2}{\alpha}.$$

Es ist nicht anzunehmen, dass die Wellenflächen stets sphärisch gekrümmt sind, sie werden vielmehr im allgemeinen zwei verschiedene Hauptkrümmungen haben. In der That zeigt auch das Arago'sche Scintillationsphänomen nicht jene Regelmässigkeit, welche stets sphärisch gekrümmten Wellenflächen entsprechen würden. Die Beugungsfiguren sind stets mehr oder weniger verzerrt und zeigen im allgemeinen dieselben Unregelmässigkeiten, welche man auch wahrnimmt, wenn man das Phänomen künstlich mittelst einer Spiegelglasplatte hervorbringt.

Bei 26 Messungen, welche auf der k. k. Universitätssternwarte zu Wien angestellt wurden, entsprachen die durch die stets wechselnden Ungleichheiten der Atmosphäre durch Brechung bewirkten Aus- und Einbiegungen der von den Fixsternen kommenden, ursprünglich ebenen Lichtwellenflächen Krümmungsradien von 1817 bis 19380 und im Mittel von 4733 m.

So gering diese Krümmungen der Wellenflächen sind, so müssen sie doch während der Fortpflanzung eine beträchtlich ungleiche Vertheilung der Intensitäten längs den Wellenflächen zur Folge haben.

Errichtet man in jedem Punkte einer Wellenfläche eine Normale und trägt auf sämmtlichen Normalen gleiche Stücke ab, so ist der Ort der Endpunkte der abgetragenen Stücke

---

Oeffnung des Instrumentes hin und her. Sofort nimmt man das Arago'sche Scintillationsphänomen wahr, und zwar weit lebhafter als bei der natürlichen Scintillation.

die fortgepflanzte Welle. Es ergibt sich, dass hinter einem nach der Fortpflanzungsrichtung concaven Theile einer Wellenfläche eine Sammlung, und hinter einem convexen eine Zerstreuung der Strahlen eintritt, und dass folglich während der Fortpflanzung der Welle längs dieser die Vertheilung der Intensitäten eine ungleichförmige werden muss. Hat beispielsweise ein Theil der Wellenfläche eine Krümmung von  $+6000\text{ m}$  Radius und ein benachbarter Theil derselben eine solche von  $-6000\text{ m}$ , pflanzt sich ferner die Welle um  $1000\text{ m}$  fort, und sind  $J'$  und  $J''$  die Intensitäten längs dem concaven und dem convexen Theile der Welle in ihrer zweiten Lage, nachdem sie sich um  $1000\text{ m}$  fortgepflanzt hat, so ergibt sich, die Krümmungen der Welle als sphärisch vorausgesetzt, nahezu:

$$J':J'' = 2:1.$$

Es werden sich also auf der fortgepflanzten Wellenfläche zwei benachbarte Stellen finden, deren Intensitäten sich wie  $2:1$  verhalten.

Die von einem Fixstern durch die Atmosphäre nach der Erdoberfläche gelangenden Lichtwellenflächen bestehen sonach bei einem Zustande der Atmosphäre, welcher dem Entstehen der Scintillation günstig ist, aus abwechselnd helleren und dunkleren Theilen; die Vertheilung der Intensitäten längs der Wellenflächen unterliegt wie der Zustand der Atmosphäre einem beständigen und unregelmässigen Wechsel.

Solche Ungleichmässigkeiten der Intensität müssen wahrgenommen werden, wenn sie vorhanden sind.

Keppler beobachtete die Intensitätsungleichheiten direct. Dieselben können aber weit besser als direct in anderer Weise beobachtet werden.

Werde ein astronomisches Fernrohr nach einem scintillirenden Fixsterne gerichtet. Die einfallenden Strahlen sind untereinander merklich parallel, doch an verschiedenen Stellen des Querschnittes des Strahlenbündels sehr verschiedenen dicht. Fängt man das durch die Objectivlinse gebrochene Strahlenbündel mittelst eines Schirmes auf, oder stellt

man das Ocular auf die entsprechende Ebene ein, so nimmt man in dieser Ebene, welche nicht mit der Focalebene des Fernrohres zusammenfallen darf, ein verkleinertes und intensiveres Bild des Querschnittes des einfallenden Strahlenbündels wahr; das Bild wird um so kleiner und intensiver, je mehr sich die Ebene der Focalebene nähert. Das durch Einschieben oder Ausziehen des Oculars zu einer kreisförmigen Scheibe erweiterte Bild des Sternes kann also nicht gleichförmig hell erscheinen, sondern muss im allgemeinen sehr beträchtliche Helligkeitsfluctuationen zeigen.

Dies findet in der That statt, mag man das Fernrohr nach einem scintillirenden Stern oder nach einer terrestrischen scintillirenden Lichtquelle richten. Die Erscheinung gleicht jener, welche man wahrnimmt, wenn die Sonnenstrahlen von einer leicht bewegten Wasseroberfläche reflectirt werden und sich auf eine Wand projiciren. Bei stärkerer Scintillation zeigt sich ein helles Netz mit dunklen Maschen, dessen Gestalt beständig wechselt.

Es finden die Helligkeitsschwankungen für die einzelnen Farben, aus welchen das Licht des Sternes besteht, unabhängig voneinander statt, sodass die Scheibe in jedem Momente in ihren verschiedenen Theilen nicht nur ungleich hell, sondern auch ungleich gefärbt erscheint, wenn die scintillirenden Fixsterne tief stehen.

Es werden einige, über terrestrische Scintillation angestellte Versuche beschrieben.

Als Lichtquelle diente das Sonnenbildchen in einem Convexspiegel. Die Beobachtungen wurden so angestellt, dass die Entfernung 1800 m betrug. In dieser Entfernung ist die scheinbare Grösse des durch den benutzten Hohlspiegel hervorgebrachten Sonnenbildchens ungefähr  $\frac{1}{20}$  Secunde. Zur Beobachtung diente ein Fernrohr von 9 cm Oeffnung. Wurde die Oeffnung auf 2 cm reducirt, so zeigte sich in lebhafter Weise das Arago'sche Scintillationsphänomen; beispielsweise wurde der helle Punkt in der dunklen Scheibe während einer Minute zwanzigmal sichtbar. Wurde das Fernrohr vom Diaphragma befreit und das Ocular eingeschoben, sodass das Sonnenbildchen sich in die Marius'-



sche Scheibe verwandelte, so zeigten sich lebhaftige Helligkeitsfluctuationen.

Bei einer bis auf zwanzig Schritte reducirten Distanz konnte unter Anwendung eines stärker gekrümmten Convexspiegels noch Scintillation beobachtet werden.

Will man am Tage Versuche über Scintillation unter Anwendung sehr grosser Distanzen anstellen, so kann man mit Vortheil als Lichtquelle das durch einen Heliotropen hervorgebrachte Sonnenbild benutzen.

Der folgende Versuch dient dazu, auch die Erstreckungen der concaven oder convexen Theile der Wellenflächen wenigstens nach ihrer Grössenordnung zu bestimmen.

Man richte ein Fernrohr nach einem scintillirenden Stern, schiebe das Ocular ein, bis der Stern als eine grosse Scheibe erscheint, und bringe vor das Objectiv einen Schirm mit geradlinig spaltenförmiger Oeffnung. Hierdurch wird das Bild des Sternes streifenförmig. Die Scintillation verursacht nun Abweichungen von der Geradlinigkeit dieses Bildes, welches stets wechselnde Aus- und Einbiegungen zeigt, sodass es in jedem Momente eine unregelmässige Wellenlinie von geringen Elongationen bildet. Zählt man, wieviel Wellenberge und Thäler das streifenförmige Bild in einem gegebenen Momente zeigt, so hat man die diesem Momente entsprechende Zahl der Aus- und Einbiegungen der einfallenden Lichtwellenflächen längs der Spaltöffnung.

In dieser Richtung wurden mittelst des zwölfzölligen Refractors der Wiener Universitätssternwarte Versuche angestellt.

Die Durchmesser der concaven oder convexen Theile der einfallenden Lichtwellenflächen betrugen beispielsweise 1 dc, oder der in einem gegebenen Momente durch die Oeffnung des Zwölfzöllers tretende Theil einer Lichtwellenfläche hatte sieben Aus- und Einbiegungen.

Bei Anstellung dieses Versuches ist es angezeigt, einen nicht zu tief stehenden und nicht zu lichtstarken Stern zu wählen.

Hat man in der beschriebenen Weise einerseits die Krümmungen, andererseits die Erstreckungen der gekrümm-

ten Theile der einfallenden Wellenflächen bestimmt, so genügen die beiden Daten zur Berechnung der Tiefe einer Einbiegung. So zeigt sich, dass die Tiefe einer Einbiegung einer Lichtwellenfläche sehr gering, beispielsweise mit einer Lichtwellenlänge vergleichbar ist.

Da die Strahlen stets auf den Wellenflächen senkrecht stehen, so haben die Krümmungen der Wellenflächen nothwendig Ablenkungen der Strahlen zur Folge. Hat z. B. ein annähernd kreisförmig begrenztes Stück der Wellenfläche eine annähernd sphärische Gestalt von 4000 m Krümmungsradius, und beträgt der Durchmesser der kreisförmigen Begrenzung 1 dm, so ergibt sich für die Winkelamplitude der oscillatorischen Bewegung der Lichtstrahlen:

6 Secunden (nahezu).

Es muss also in diesem Falle der Stern Schwankungen von sechs Secunden Amplitude ausführen. Es ergibt sich jedoch noch Folgendes:

Ist das in das Auge oder die Oeffnung des Instrumentes gelangende Strahlenbündel so dünn, dass die Ablenkungen der einzelnen Strahlen des Bündels in jedem Augenblicke identisch sind, beobachtet man also beispielsweise einen Stern mit freiem Auge, so resultirt allerdings eine zitternde Bewegung des Sternes von beispielsweise sechs Secunden Amplitude; ist jedoch das in die Oeffnung des Instrumentes gelangende Strahlenbündel so dick, dass sein Querschnitt in jedem Augenblicke eine grössere Zahl Aus- und Einbiegungen enthält, wie dies z. B. bei der Beobachtung durch ein zwölfzölliges Instrument der Fall ist, so lässt sich das dicke Strahlenbündel in jedem Momente in dünne Strahlenbündel zerlegt denken, welche sich im allgemeinen in sehr verschiedenen, ja entgegengesetzten Phasen ihrer Schwankungen befinden, sodass gleichsam das Bild des Sternes gleichzeitig nach allen Richtungen abgelenkt erscheinen muss: durch ein Instrument mit grosser Oeffnung betrachtet, muss das Bild eines scintillirenden Sternes vergrössert und unsicher begrenzt erscheinen, ohne irgend eine zitternde Bewegung zu zeigen.

Was die zitternde Bewegung der Sterne bei Anwendung einer mässig grossen Oeffnung betrifft, so ist das Vorhandensein derselben von sehr vielen Astronomen constatirt und wurden beispielsweise Amplituden von zehn Secunden gefunden.

Vor dem Objective des Zwölfzöllers der Wiener Sternwarte wurde ein Schirm angebracht, in welchem sich drei in gerader Linie liegende Oeffnungen von je 3,2 cm Durchmesser befanden, eine in der Mitte des Objectivs, die beiden anderen an den Rändern desselben. Wurde das Rohr nach dem Sirius gerichtet und das Ocular etwas eingeschoben, so zeigten sich nahe aneinander drei scharfe kreisrunde Bilder des Sternes. Diese drei Bilder befanden sich in beständiger relativer Bewegung, sodass dieselben die Ecken eines Dreiecks von vollständig variabler Gestalt bildeten. Die Bewegung war continuirlich und langsam genug, um bequem verfolgt werden zu können.

Die durch die drei Oeffnungen des Diaphragmas tretenden dünnen Strahlenbündel erfuhren also stets wechselnde und voneinander unabhängige Ablenkungen.

Zwei nahe aneinander liegende Oeffnungen zeigten hingegen nur sehr geringe Variationen der gegenseitigen Distanz der beiden so entstehenden Bilder des Sternes.

Was jene Consequenz betrifft, welche sich für Instrumente mit grossen Oeffnungen ergeben hat, so wird dieselbe durch Newton bestätigt, welcher in seiner Optik sagt:

„Die Luft, durch welche wir die Gestirne betrachten, befindet sich in ununterbrochener Bewegung, wie an dem Schwanken des Schattens eines hohen Thurmes und an dem Funkeln der Fixsterne zu sehen ist. . . . Doch scintilliren diese Sterne nicht, wenn sie durch Fernrohre mit weiten Oeffnungen betrachtet werden.“

An einer anderen Stelle, in seinen Principien, sagt Newton:

„Dies ist der Grund, weshalb die Scintillation im ersten Falle (Beobachtung mit freiem Auge) entsteht, im letzteren aber (Beobachtung durch ein Fernrohr mit grosser Oeffnung) unterbleibt.“



Dies fand sich bei den Beobachtungen mit dem Zwölffzöller der Wiener Sternwarte vollständig bestätigt.

Gesetzt, auf eine Objectivöffnung von 8 cm Durchmesser falle ein von einem scintillirenden Fixsterne kommendes Strahlenbündel, und der Querschnitt desselben enthalte in irgend einem Momente zwei hellere und zwei dunklere Stellen. Im Focus, wo sich sämtliche Strahlen treffen, wird eine mittlere Intensität entstehen, und da die Zahl, Ausdehnung und Intensität der Maxima und Minima von einem Momente zum anderen wechselt, so muss auch die Helligkeit des Sternbildes im Focus continuirlichen Schwankungen unterliegen. Also:

Die Helligkeit des Bildes eines scintillirenden Sternes muss im allgemeinen einem continuirlichen und unregelmässigen Wechsel unterliegen.

Dass dies wirklich stattfindet, ist allgemein bekannt.

Es ergibt sich jedoch noch Folgendes:

Ist die Oeffnung des Instrumentes klein, beobachtet man z. B. mit freiem Auge, so gelangt im allgemeinen in jedem Momente nur ein heller oder dunkler Theil der Wellenfläche in die Oeffnung, die Helligkeitsschwankungen sind beträchtlich. In dem Maasse jedoch, als sich die Objectivöffnung vergrössert, wächst auch die Zahl der gleichzeitig einfallenden helleren und dunkleren Theile der Wellenflächen, die Helligkeit des Sternbildes im Focus nähert sich immer mehr einem Mittelwerthe, und in Fernrohren mit ganz grossen Oeffnungen hören folglich die Schwankungen der Helligkeit des Sternbildes völlig auf.

Die Lebhaftigkeit der Helligkeitsschwankungen des Sternes muss also um so beträchtlicher sein, je kleiner die Oeffnung des Instrumentes ist. Dies stimmt mit den Resultaten der Beobachtung überein.

Bedient man sich während der Beobachtung eines scintillirenden Sternes eines Augenglases, und versetzt man dieses in eine rasche Bewegung von geringer Excursion in einer Ebene senkrecht zur Sehlinie, so nimmt das ursprünglich punktförmige Bild des Sternes die Curvengestalt an, und die Helligkeitsschwankungen des Sternes sind längs dieser Curve

weit wahrnehmbarer, indem das streifenförmige Bild des Sternes in seinen verschiedenen Theilen sehr ungleich hell erscheint, sodass es bei Beobachtung mit freiem Auge den Anschein haben kann, als bestände der Streifen perlen-schnurartig aus getrennten Bildern.

Bei niedrig stehenden Sternen gehen die Helligkeitsvariationen längs dem streifenförmigen Bilde des Sternes für die verschiedenen prismatischen Farben unabhängig voneinander vor sich.

Es ergibt sich nun unmittelbar:

Geht man von Instrumenten mit kleineren Oeffnungen zu solchen mit grösseren über, so müssen die Helligkeitsfluctuationen bei eingeschobenem Oculare stets sichtbar bleiben, die Erscheinungen im streifenförmigen Bilde des Sternes jedoch bei einer gewissen Grösse der Oeffnung verschwinden.

Als der Verfasser am 23. Februar 1881 den Zwölfzöller der Wiener Sternwarte nach dem Sirius richtete, erschien dieser Stern gross, haarig und unsicher begrenzt, weiss und von constanter Helligkeit, entsprechend der Beschreibung Newton's. Der durch Bewegung des Angenglases hervor-gebrachte Lichtstreifen erschien vollkommen weiss, in allen Theilen gleich breit und gleich hell. Schob er jedoch das Ocular ein, so zeigte das zu einer grossen Scheibe erweiterte Bild des Sternes in lebhaftester Weise die Helligkeits- und Farbenfluctuationen. Die Scheibe erschien als ein wahres Mosaik aller Farben und ausserordentlich verschiedener Grade der Helligkeit, während Farbe und Helligkeit an jeder Stelle des Bildes beständig und unregelmässig wechselten. Wurde das scheibenförmige Bild des Sternes durch langsames Einstellen des Oculars auf den Focus verkleinert, so wurde das Gewimmel der Farben und Helligkeiten immer gedrängter, bis bei vollendeter Einstellung wieder ein vollkommen weisses Bild von constanter Helligkeit resultirte. Es wurde hierauf die Oeffnung des Instrumentes auf 4 cm reducirt. Das Bild des Sternes erschien als eine kreisrunde, gut begrenzte Scheibe, welche, in den Streifen verwandelt,



in seinen verschiedenen Theilen sehr verschiedene und wechselnde Intensitäten und Farben zeigte.

Die beständig wechselnden Aus- und Einbiegungen der von den scintillirenden Fixsternen kommenden Lichtwellenflächen haben, sobald sie annähernd sphärisch sind, dieselbe Wirkung, wie wenn die brechende Kraft des Objectivglases beständig kleinen Schwankungen unterliegen würde.

Ist also das Ocular in irgend einem Momente auf das Bild des Sternes eingestellt, so wird dies im nächsten Momente nicht mehr der Fall sein, das Bild des Sternes wird sich auf der Axe des Fernrohres verschoben haben, und die Verschiebung kann mehrere Millimeter betragen. Die Grösse des im Auge entstehenden Netzhautbildes des Sternes wird also beständigen Schwankungen unterliegen. Weichen überdies die gekrümmten Theile der Wellenflächen von der sphärischen Gestalt unregelmässig ab, wie dies meistens der Fall sein wird, so muss auch die Gestalt des Sternbildes variabel werden. Also:

Gestalt und Grösse des Bildes eines scintillirenden Fixsternes unterliegen continuirlichen kleinen Veränderungen.

Auch diese Consequenz der Theorie wird durch die Beobachtungen bestätigt. Um die Gestaltsveränderungen des Bildes des Sternes besser wahrzunehmen, ist es dienlich, dieses Bild durch Reducirung der Oeffnung des Instrumentes zu vergrössern.

Bei niederem Stande zeigen die scintillirenden Sterne nicht nur Helligkeits-, sondern auch Farbenwechsel. Die bei eingeschobenem Oculare sichtbare Scheibe erscheint an verschiedenen Stellen nicht nur verschieden hell, sondern auch verschieden gefärbt, es ist gerade so, als würden die Helligkeitsfluctuationen innerhalb der Scheibe für die einzelnen Farben unabhängig voneinander vor sich gehen. Ebenso verhält es sich mit dem streifenförmigen Bilde des Sternes, welches in jedem Momente an verschiedenen Stellen nicht nur verschieden hell, sondern auch verschieden gefärbt erscheint. Diese Farbenerscheinungen sind im allgemeinen sehr lebhafter Natur (Farbenscintillation).



Die wahre Ursache der die Scintillation niedrig stehender Sterne begleitenden Farbenscheinungen ist ohne Zweifel, wie schon Montigny bemerkt und vom Standpunkte seiner Theorie ausgeführt hat, in der regelmässigen Dispersion beim Durchgange der Strahlen durch die Atmosphäre zu suchen.

Nach Montigny beträgt infolge der regelmässigen atmosphärischen Strahlenbrechung die Ausdehnung des Spectrums, als welches ein Stern wahrgenommen wird  $1''$ ,  $2''$ ,  $5''$ ,  $29''$  bei scheinbaren Zenithdistanzen gleich  $50^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $90^\circ$ , und Struve sah die Steren als Spectra bis zu einer Höhe von  $40$  Graden.

Die verschiedenfarbigen Strahlenbündel, welche, von einem Fixsterne kommend, durch die Oeffnung des Instrumentes gelangen, um ein Bild des Sternes hervorzubringen, legen also infolge der regelmässigen Strahlenbrechung verschiedene Wege in der Atmosphäre zurück. Es folgt, dass in irgend einem Momente diese verschiedenfarbigen Strahlenbündel in der Atmosphäre auch mehr oder weniger verschieden durch unregelmässige Brechung modificirt werden, und dass die Erscheinungen der Scintillation für die verschiedenen Farben bis zu einem gewissen Grade unabhängig voneinander vor sich gehen müssen. Unter der Voraussetzung also, dass die Wirkungen quantitativ hinreichen, findet sich die Farbenscintillation aus dem Zusammenwirken der regelmässigen atmosphärischen Strahlendispersion und der unregelmässigen atmosphärischen Strahlenbrechung erklärt. Es zeigt sich nun in der That, dass diese Voraussetzung erfüllt ist.

Nach Montigny beträgt die gegenseitige Entfernung  $d$  der Trajectorien des brechbarsten und des mindest brechbaren Strahles eines Sternes bei  $80^\circ$  Zenithdistanz in einer Entfernung vom Beobachter  $x = 5000$  m mehr als  $d = 1$  dm. Bedenkt man also einerseits, dass der von den Strahlen in der Atmosphäre zurückzulegende Weg unvergleichlich länger ist, als  $5000$  m, und dass die Distanz  $d$  mit der Entfernung vom Beobachter beständig wächst, andererseits, dass, wie sich weiter oben ergeben hat, die unregelmässigen Ungleichheiten der Atmosphäre auf zwei parallel gehenden Strahlenbündel schon dann in ganz entgegengesetztem Sinne ein-

wirken können, wenn die gegenseitige Distanz  $d$  der Strahlenbündel nur 1 dcm beträgt, so gelangt man zu dem Schlusse, dass bei hinreichend niedrigem Stande des Sternes verschiedene Farben völlig unabhängig voneinander scintilliren müssen, und dass sich folglich die Erscheinungen der Farbenscintillation mit Nothwendigkeit aus dem Zusammenwirken der regelmässigen Strahlendispersion und der unregelmässigen Brechungen in der Atmosphäre ergeben. Hochstehende Sterne scintilliren aber farblos.

Da also erwiesenermassen verschiedenfarbige, von einem Fixsterne in die Oeffnung des Instrumentes gelangende Strahlenbündel in einem grossen Theile der Atmosphäre hinreichend getrennt gehen, um durch die unregelmässigen Brechungen, auf welchen die Scintillation beruht, vollkommen voneinander unabhängig modificirt zu werden, so werden in einem gegebenen Momente die Helligkeitsmaxima und Minima der bei eingeschobenem Oculare sichtbaren Scheibe für verschiedene Farben eine verschiedene, voneinander fast völlig unabhängige Lage haben können, und die Scheibe wird folglich nicht nur Helligkeits-, sondern auch Farbenfluctuationen zeigen.

Im Focus des Instrumentes werden folglich auch die Helligkeitsmaxima und Minima des Sternbildes für verschiedene Farben nicht gleichzeitig eintreten, der Stern wird successive in verschiedenen Farben erglänzen, und das streifenförmige Bild des Sterns wird in seinen verschiedenen Theilen in jedem Momente nicht nur verschiedene Helligkeiten, sondern auch verschiedene Farben zeigen.

Jeder Stern muss, wenn er hinreichend vergrössert gesehen wird, als ein Spectrum erscheinen, während, wenn dies nicht der Fall ist, die Mischfarbe wahrgenommen wird. Als der Verf. am 22. December 1880 den Sirius bei niederem Stande durch ein stärker vergrösserndes Fernrohr betrachtete, erschien derselbe als wohl ausgebildetes Spectrum. Da der Stern scintillirte, zeigten die einzelnen Theile des Spectrums voneinander unabhängige Variationen der Gestalt, Grösse, Lage und Helligkeit, sodass Farben sich übereinander schoben, oder sich vom Spectrum trennten. Dies bestätigt, was schon



auf anderem Wege nachgewiesen wurde, dass scintillirende Sterne ihren scheinbaren Ort beständig ändern, und dass bei niedrigem Stande des Sternes die Helligkeitsvariationen für die verschiedenen Farben unabhängig voneinander vor sich gehen. Es ist auch unmittelbar ersichtlich, wie ein Stern, dessen atmosphärisches Spectrum die oben beschriebenen Veränderungen zeigt, wenn er bei nicht hinreichender Vergrösserung als Punkt gesehen wird, Variationen der Farbe zeigen muss.

Da das Auseinandergehen der Trajectorien der verschiedenfarbigen Strahlen mit der Höhe des Sternes abnimmt und im Zenith Null wird, so folgt, dass die mit Scintillation verbundene Farbenentwicklung in der Nähe des Horizontes am grössten sein, mit wachsender Höhe des Sternes abnehmen, und spätestens bei einer Höhe =  $90^\circ$  unmerklich werden muss. In der That:

Erhebt sich ein Stern über den Horizont, so erscheint auch bei schwacher Scintillation die bei eingeschobenem Oculare sichtbare Scheibe in sehr gesättigten Farben; in dem Maasse, als der Stern sich erhebt, verlieren die Farben an Sättigung, und wenn eine gewisse Höhe erreicht ist, finden nur noch Helligkeitsschwankungen statt, während jedes Farbenspiel erstorben ist, und zwar auch dann, wenn die Scintillation lebhafter geworden ist, als sie es früher bei niedrigem Stande des Sternes war.

Bei 37 zu verschiedenen Zeiten an Sternen erster und zweiter Grösse in verschiedenen Höhen angestellten Beobachtungen fand der Verf. unter  $34^\circ$  Höhe stets Farbenentwicklung und über  $51^\circ$  Höhe niemals, sodass die Höhe von  $45^\circ$  als Grenze angegeben werden könnte. Also:

Tiefstehende Sterne scintilliren farbig, hochstehende farblos.

Respighi entdeckte das folgende, mit der Scintillation in Verbindung stehende Phänomen.

Die Spectra östlicher, d. i. aufsteigender, scintillirender Sterne zeigen Erschütterungen, welche vorwiegend vom violetten Ende des Spectrums gegen das rothe fortschreiten, die



Spectra westlicher Sterne Erschütterungen, welche vorwiegend von Roth gegen Violett fortschreiten.

So verwunderlich diese Beobachtung fürs erste erscheinen mag, erklärt sie sich doch sehr einfach aus der täglichen scheinbaren Bewegung der Sterne.

Um den Fall zu betrachten, welcher nach der zu gebenden Erklärung für die Beobachtung der Erscheinung der günstigste ist, befinde sich sowohl der Beobachter als der Stern im Aequator. Die gerade Verbindungslinie zwischen Beobachter und Stern dreht sich infolge der täglichen Bewegung des Sternes um den Beobachter, und zwar bewegen sich die entfernteren Theile dieser Verbindungslinie schneller, so zwar, dass ein noch in der Atmosphäre gelegener Punkt derselben mit einer Geschwindigkeit von 74 m in der Secunde fortschreiten kann, wenn der Stern dem Horizonte nahe steht. Befindet sich also in irgend einem Momente an einer östlichen und entfernten Stelle der Atmosphäre eine Ungleichheit, welche geeignet ist, parallel durchgehende Strahlen zu sammeln, zu zerstreuen oder abzulenken, so wird, wenn in demselben Momente die voranschreitenden violetten Strahlen des Sternes diese Stelle passiren, der violette Theil des Spectrums des Sternes eine entsprechende Veränderung zeigen, und es kann bei der grossen Geschwindigkeit, mit welcher sich die Trajectorien der Strahlen in den entfernteren Luftschichten bewegen, geschehen, dass, noch ehe die Ungleichheit der Luft sich beträchtlich verändert hat, die übrigen Farbstrahlen der Reihe nach dieselbe Stelle passiren, sodass sich die Erschütterung im Spectrum von Violett gegen Roth fortpflanzt. Man sieht leicht, wie das Umgekehrte stattfinden muss, wenn der Stern im Westen steht.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Fixsterne scintilliren, die Planeten nicht, genauer gesprochen, dass eine Lichtquelle um so weniger scintillirt, je mehr sie von der Punktförmigkeit abweicht.

Sei  $O$  das Auge des Beobachters,  $A, B$  zwei ausserhalb der Atmosphäre gelegene leuchtende Punkte,  $AOB = \alpha$ . Die Geraden  $OA, OB$  haben an der Grenze der Atmosphäre eine gegenseitige Entfernung  $d = e\alpha$ , wenn  $e$  das in der At-

mosphäre gelegene Stück einer der Geraden  $OA$ ,  $OB$  ist. Identificirt man  $OA$  und  $OB$  mit den von  $A$  und  $B$  ins Auge gelangenden Strahlen, so können, wie sich gezeigt hat, die Punkte  $A$  und  $B$  merklich ungleich scintilliren, wenn  $d = 1$  dm oder:

$$\alpha = \frac{1 \text{ dm}}{e}.$$

$e$  variirt mit der Höhe der Punkte  $A$ ,  $B$ , und man erhält, wenn die Höhe der Atmosphäre nur beiläufig gleich zehn Meilen angenommen wird, für  $\alpha$  Werthe zwischen  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{1}{50}$  Sec. Nimmt man auf die Strahlenbrechung Rücksicht und bezeichnet durch  $\alpha$  die scheinbare gegenseitige Entfernung der Punkte  $A$ ,  $B$ , so erhält man noch kleinere Werthe. Hat also eine planetarische Scheibe einen Durchmesser von 40 Secunden, so werden sich längs dem Durchmesser 200 bis 2000 Punkte finden, welche unabhängig voneinander scintilliren.

Es ist daher erklärlich, dass die Planeten eine gleichmässige mittlere Intensität zeigen.

### VIII. *Untersuchungen über die Constitution gasförmiger Weltkörper;* *von A. Ritter in Aachen.*

Vierzehnte Abtheilung.

#### § 56. Radiale Strömungen im Inneren der Sonnenmasse.

Die von der Sonne in jeder Secunde ausgestrahlte Wärmequantität beträgt etwa 14 000 Wärmeeinheiten pro Quadratmeter ihrer Oberfläche, und höchst wahrscheinlich wird diese Wärmequantität ausschliesslich von einer Oberflächenschicht ausgesendet, deren Dicke einen verhältnissmässig kleinen Bruchtheil vom ganzen Halbmesser der Sonne bildet. Man darf annehmen, dass die directe Wärmeausstrahlung nur bis zu einer gewissen Tiefe sich erstreckt, und dass unterhalb einer bestimmten Grenzfläche, welche viel-



leicht tausend Meilen unter der Oberfläche der Photosphäre liegen mag, von Seiten der daselbst befindlichen Massentheile eine „directe“ Aussendung von Wärmestrahlen in den Weltenraum nicht mehr stattfindet. Diese Grenzfläche, in welcher die aufsteigenden Massentheilchen beginnen und die herabsinkenden aufhören, Wärme unmittelbar in den Weltenraum auszustrahlen, soll mit „ $F$ “ bezeichnet werden, und die ganze ausserhalb derselben befindliche Massenschicht, deren Theile sämmtlich zu jener ausgestrahlten Wärmequantität directe Beiträge liefern, soll die „Oberflächenschicht“ genannt werden.

Wenn man versucht, sich eine Vorstellung zu bilden von dem Zustande, in welchem diese Oberflächenschicht sich befindet, so gelangt man zunächst zu dem Resultate: dass jeder Gedanke an das Erfülltsein der mechanischen oder thermischen Gleichgewichtsbedingungen hierbei von vornherein auszuschliessen sein wird. Denn jede Wärmeabgabe der Oberflächenschicht bedingt eine Störung ihres Gleichgewichts, und zur Wiederherstellung des gestörten Gleichgewichtszustandes ist immer eine gewisse Zeit erforderlich. Wenn also die Störungen unaufhörlich sich wiederholen, und wenn zugleich die störenden Ursachen eine so energische Thätigkeit entwickeln, wie im vorliegenden Falle, so wird von einer stetigen Wiederherstellung des gestörten Gleichgewichts nicht einmal annäherungsweise die Rede sein können. Die Abweichungen vom mechanischen Gleichgewichte müssen durch Strömungsgeschwindigkeiten von mehreren Meilen pro Secunde sich kundgeben, und die Abweichungen vom thermischen Gleichgewichte durch Temperaturcontraste von mehreren tausend Graden zwischen Massentheilen, welche fast in Berührungsnähe sich befinden. Das wirkliche Vorhandensein von solchen Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturcontrasten an der Sonnenoberfläche ist durch directe Beobachtungen zur Genüge constatirt worden.

Da jedoch der Zustand der Oberflächenschicht im grossen und ganzen stets derselbe bleibt, so wird man trotz des beständigen Nichterfülltseins der mechanischen und thermischen Gleichgewichtsbedingungen diesen Zustand als eine



Art von Beharrungszustand auffassen dürfen. An jeder bestimmten Stelle der Oberflächenschicht sind Grösse und Richtung der Massen- und Wärmebewegung höchst wahrscheinlich in beständiger Aenderung begriffen. Die hierdurch bedingten Zustandsänderungen werden jedoch mit einer gewissen Gesetzmässigkeit erfolgen und dürfen als periodische Schwankungen um gewisse mittlere Zustände aufgefasst werden. Da die mittlere Temperatur der Oberflächenschicht im Laufe von Jahrtausenden keine merkbare Aenderung erleidet, so muss die Oberflächenschicht aus dem Inneren beständig ebenso viel Wärme empfangen, als dieselbe nach aussen hin aussendet. Hieraus folgt, dass durch jene oben mit  $F$  bezeichnete Grenzfläche in jeder Secunde 14000 Wärmeeinheiten pro Quadratmeter in der Richtung nach aussen hindurchgehen — oder, genauer ausgedrückt: 14000 Wärmeeinheiten mehr in der Richtung nach aussen als in der Richtung nach innen.

Jene Wärmezuführung kann erfolgen: einerseits als Bewegung von Wärme ohne Begleitung von ponderablen Massen, nämlich in Form von Wärmeleitung oder Wärmestrahlung; andererseits auf dem Wege der „Convection“ oder der Fortführung von Wärme durch bewegte ponderable Massen, welche den fortgeführten Wärmequantitäten als Träger dienen. Die letztere Art wird als die bei weitem wirksamere höchst wahrscheinlich vorherrschen, und annäherungsweise wird man provisorisch annehmen dürfen, dass die ganze Wärmequantität, welche die Oberflächenschicht aus dem Inneren empfängt, auf dem Wege der „Convection“ ihr zugeführt wird. Durch die Fläche  $F$  geht daher beständig nicht nur Wärme, sondern auch ponderable Masse hindurch, und da die Quantität der ganzen innerhalb dieser Fläche befindlichen Masse stets unverändert bleibt, so muss in der Richtung nach aussen fortwährend ebenso viel Masse hindurchgehen, als in der Richtung nach innen. Zugleich ergibt sich aus der oben in Bezug auf die Art der Wärmezuführung aufgestellten Hypothese, dass die in der Richtung nach aussen hindurch gehende Masse in jeder Secunde 14000 Wärmeeinheiten pro Quadratmeter

mehr ausführt, als die nach innen hindurchgehende Masse wieder zurückbringt.

Während dieses Massen- und Wärme-Transportes kann eine Umwandlung von Wärme in lebendige Kraft stattfinden, sowie auch umgekehrt eine Umwandlung von lebendiger Kraft in Wärme. Bei der Berechnung der aus- und eingeführten Wärmequantitäten wird daher die lebendige Kraft der bewegten ponderablen Massen, in Wärmeeinheiten ausgedrückt, als ein Theil der fortgeführten Wärme mit in Rechnung gebracht werden müssen.

Um von der Art dieser Massen- und Wärmebewegungen eine Anschauung zu gewinnen, erscheint es rathsam, von einem fingirten Falle auszugehen, nämlich von der Annahme: dass die Wärmeausstrahlung in einem bestimmten Zeitpunkte ihren Anfang nahm, nachdem zuvor die ganze Sonnenmasse auf irgend eine Weise — z. B. durch ein vollständiges Durcheinanderrühren der Schichten — in den adiabatischen Gleichgewichtszustand versetzt worden war.

Mit dem Beginn der Wärmeausstrahlung wird gleichzeitig eine rasch fortschreitende Aenderung des Zustandes der ganzen Oberflächenschicht beginnen. Infolge des Entropieverlustes, welchen die sämtlichen Massentheile derselben erleiden, wird zunächst eine allgemeine Verdichtung dieser Schicht eintreten, und hierdurch entsteht ein labiler Gleichgewichtszustand, vergleichbar dem Gleichgewichtszustande einer auf dem Wasser schwimmenden Quecksilberschicht. Die geringste zufällige Störung desselben wird alsdann zur Folge haben, dass die dichteren Massen von oben herabstürzen, während gleichzeitig die unten befindlichen leichteren Massen zur Oberfläche emporsteigen. An der Stelle des Hinabstürzens werden oben die dichteren Massen von allen Seiten herbeiströmen, während an der Stelle des aufsteigenden Stromes unten die leichteren Massen aus der Umgebung zuströmen. Jedes aufsteigende Massentheilchen wird nach kürzerem oder längerem Verweilen in der Oberflächenschicht wieder herabsinken und früher oder später abermals einem aufsteigenden Strome sich anschliessend den Kreislauf wiederholen.



Da die Ursache, welche diese Strömungen erzeugte, fortfährt zu wirken, so wird die auf solche Weise entstandene Massencirculation continuirlich sich fortsetzen. Infolge dessen musste die anfangs gleichförmig vertheilte Wärmeausstrahlung allmählich in eine ungleichförmig vertheilte übergehen, insofern an denjenigen Stellen, wo die kälteren dichteren Massen herabsinken, nunmehr weniger Wärme ausgestrahlt wird, und an den Stellen, wo die heisseren leichteren Massen zur Oberfläche emporsteigen, mehr Wärme ausgestrahlt wird als vorher.

Hinsichtlich der Art und Weise, in welcher die der Oberflächenschicht selbst angehörenden Massen an dieser Circulation sich betheiligen, können die folgenden drei Fälle unterschieden werden. Erster Fall: die Oberflächenschicht wird an einzelnen Stellen von herabstürzenden Strömen durchbrochen, während die ganze Masse der Schicht langsam steigt. Zweiter Fall: die Oberflächenschicht wird an einzelnen Stellen von aufsteigenden Strömen durchbrochen, während die ganze Masse der Schicht langsam sinkt. Dritter Fall: die Oberflächenschicht wird an zahlreichen Stellen gleichzeitig, einerseits von abwärts gerichteten, andererseits von aufwärts gerichteten Strömen durchbrochen, während die ganze Masse der Schicht langsam steigt oder sinkt, je nachdem die abwärts oder die aufwärts gerichteten Strömungen vorherrschen. Die Lichtkörner und die dunklen Poren, welche dem überwiegend grösseren Theile der Sonnenoberfläche das gesprenkelte (granulirte) Aussehen verleihen, scheinen darauf hinzudeuten, dass der dritte Fall die Regel bildet, und dass die beiden ersten als extreme Ausnahmefälle die Grenzen darstellen, bis zu welchen locale Abweichungen von dem dritten normalen Falle zu Zeiten sich erstrecken können.

Als Maass der Intensität, mit welcher die auf solche Weise entstandene Massencirculation stattfindet, kann diejenige Massenquantität „ $\mu$ “ gelten, welche durchschnittlich pro Secunde durch jede Flächeneinheit der Fläche  $F$  hindurchgeht, und zwar in jeder von beiden Richtungen, nach aussen sowohl als nach innen. Mit der Grösse des Coëfficienten  $\mu$  würde zugleich diejenige Wärmequantität gegeben sein, welche durchschnittlich von jedem aufsteigenden Massen-



kilogramm während seines Verweilens in der Oberflächenschicht in den Weltenraum ausgestrahlt wird. Wenn z. B. bekannt wäre, dass  $\mu = 1000$  kg ist, so würde hieraus folgen, dass jedes Massenkilogramm durchschnittlich vierzehn Wärmeinheiten in den Weltenraum ausstrahlt während des Zeitraumes, welcher zwischen dem Austritte und dem nächstfolgenden Wiedereintritte desselben in den von der Fläche  $F$  umschlossenen Kugelraum verstrich.

In jedem Punkte der Fläche  $F$  findet entweder eine sinkende oder eine steigende Bewegung statt, deren Geschwindigkeit zeitweise auch den Werth Null annehmen kann. Die ganze Fläche  $F$  setzt sich daher aus zwei Theilen zusammen, von denen der eine Theil „ $f$ “ die Querschnittsflächensumme aller vertical abwärts gerichteten Strömungen, und der andere Theil „ $F-f$ “ die Querschnittsflächensumme aller vertical aufwärts gerichteten Strömungen darstellt. Wenn mit  $\lambda$  die Massenquantität bezeichnet wird, welche durchschnittlich pro Secunde durch jede Flächeneinheit der Fläche  $f$  in der Richtung nach innen hindurchgeht, und mit  $\nu$  die Massenquantität, welche durchschnittlich pro Secunde durch jede Flächeneinheit der Fläche  $F-f$  in der Richtung nach aussen hindurchgeht, so ist:

$$(585) \quad \mu F = \lambda f = \nu (F - f).$$

Nach dieser Gleichung würden z. B. den Werthen  $\mu = 1000$  kg und  $f = F/7420$  die folgenden Werthe entsprechen:

$$(586) \quad \lambda = \mu \frac{F}{f} = 7\,420\,000 \text{ kg},$$

$$(587) \quad \nu = \mu \frac{F}{F-f} = 1000,13 \text{ kg},$$

und wenn man zugleich annimmt, dass die Dichtigkeit der sinkenden Masse so gross ist wie die des Wassers, so ergibt sich für die abwärts gerichteten Ströme eine mittlere Geschwindigkeit von 7420 m oder einer Meile pro Secunde. Dieser Geschwindigkeit entspricht eine lebendige Kraft, welche ein Wärmeäquivalent von 6626 Wärmeinheiten pro Kilogramm repräsentirt. Da das sinkende Massenkilogramm durchschnittlich vierzehn Wärmeinheiten weniger zurückbringt, als das steigende ausführt, und die lebendige Kraft des

letzteren eine Wärmequantität repräsentirt, welche in dem hier angenommenen Falle als verschwindend klein vernachlässigt werden kann, so ergibt sich hieraus eine Wärmedifferenz von 6640 Wärmeeinheiten zwischen ersteren und letzteren. Wenn also die spezifische Wärme der Sonnentsubstanz in der Fläche  $F$  so gross wäre wie die des Wassers, so würde in dieser Fläche die Temperatur der sinkenden Massen durchschnittlich 6640 Grad weniger betragen als die der steigenden Massen (wenn vorausgesetzt wird, dass die wirklichen Geschwindigkeiten von den mittleren Geschwindigkeiten überall nur wenig verschieden sind).

Der ganze Inhalt der Fläche  $F$  ist ungefähr 46 000mal so gross als eine Kreisfläche vom Durchmesser der Erde; folglich würde die Fläche  $f$  nach obiger Annahme etwas mehr als das Sechsfache einer solchen Kreisfläche betragen. Die hier in Bezug auf die Massencirculation probeweise gemachten Voraussetzungen würden also schon genügen, um eine dauernde Temperaturerniedrigung von mehreren tausend Graden zu erklären in einem Flächengebiete, welches die durchschnittliche Kernflächensumme aller gleichzeitig vorhandenen Sonnenflecken an Grösse übertrifft, obwohl für die sinkenden Massen oben eine Dichtigkeit angenommen wurde, welche von der wirklichen Dichtigkeit derselben höchst wahrscheinlich bei weitem nicht erreicht wird.

Der wirkliche Werth des Coëfficienten  $\mu$  ist noch unbekannt, und für die Ermittlung der muthmasslichen Grösse derselben ergeben sich aus der obigen Untersuchung vorläufig noch keine Anhaltspunkte, insofern eine beträchtliche Temperaturdifferenz zwischen den aufsteigenden und den herabsinkenden Massen ebensowohl durch Annahme eines sehr kleinen, als durch die Annahme eines sehr grossen Werthes dieses Coëfficienten erklärt werden könnte. Wenn man mit Beibehaltung der sonstigen Voraussetzungen die obige Rechnung unter Zugrundelegung anderer Werthe von  $\mu$  wiederholt, so findet man z. B., dass dem Werthe  $\mu = 0,1$  kg eine Temperaturdifferenz von 140 000 Graden und dem Werthe  $\mu = 10\,000$  kg eine Temperaturdifferenz von 663 000 Graden entsprechen würde. Diese Beispiele zeigen zugleich,



dass bei entsprechender Wahl des Werthes von  $\mu$  eine dauernde Temperaturerniedrigung von mehreren tausend Graden in dem Flächengebiete  $f$  ohne Schwierigkeiten auch dann noch erklärt werden könnte, wenn für das Verhältniss  $f/F$  ein beträchtlich grösserer Werth als der vorige angenommen würde.

In der oben gegebenen Definition wurde dem Coëfficienten  $\mu$  die Bedeutung eines Mittelwerthes beigelegt. Die wirklich stattfindende Circulation ist höchst wahrscheinlich beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Es ist recht wohl denkbar, dass in einem ausgedehnten Flächengebiete längere Zeit hindurch fast gar keine Circulation stattfindet, und dass in einem später folgenden Zeitraume die Circulation daselbst mit um so grösserer Intensität stattfindet. Das Minimum der Circulationsintensität wird mit lange andauernden labilen Gleichgewichtszuständen zusammentreffen, durch welche die Fleckenbildung vorbereitet wird. Während des hierauf folgenden — durch Flecken- und Fackelnbildung sich kundgebenden — Ausgleichungsprocesses kann im Gebiete desselben die Circulationsintensität die jenem Mittelwerthe entsprechende um eine beträchtliche Grösse überschreiten.

#### § 57. Grenzen der Strömungsgeschwindigkeiten.

Bei dem Versuche, die an der Sonnenoberfläche auftretenden Erscheinungen — insbesondere die Entstehung der Sonnenflecken — mittelst der Theorie gasförmiger Weltkörper zu erklären, erscheint es rathsam, der bisher befolgten Methode gemäss, zunächst die Frage zu erörtern: wie weit die Hypothese der unbeschränkten Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes zur Erklärung der Erscheinungen ausreichen würde, und erst dann auf die Abweichungen von diesem Gesetze Rücksicht zu nehmen, wenn jene Hypothese als unzureichend sich erweisen wird.

Die Mittelpunktstemperatur einer im adiabatischen (oder indifferenten) Gleichgewichtszustande befindlichen Wasserstoffkugel von der Grösse und Masse der Sonne würde (nach § 14) etwa 31 Millionen Grad betragen, wenn der Wasserstoff die Eigenschaften eines idealen Gases besässe. Nach der Theorie des indifferenten Gleichgewichtes würde also die absolute



Temperatur eines von der Oberfläche bis zum Mittelpunkte herabsinkenden Massentheilchens von Null Grad bis auf 31 Millionen Grad zunehmen, und während das Massentheilchen von derjenigen Stelle, an welcher die absolute Temperatur hundert Grad beträgt, bis zum Mittelpunkte herabsinkt, wächst die absolute Temperatur desselben auf das 310 000fache des Anfangswerthes.

Diese letztere Verhältnisszahl wird für die während des Herabsinkens eintretende Temperatursteigerung auch dann noch gültig bleiben, wenn dem Massentheilchen vor dem Herabsinken soviel Wärme entzogen wurde, dass die absolute Temperatur desselben bis auf die Hälfte (also bis auf 50 Grad) abnahm — vorausgesetzt, dass auf irgend eine Weise, z. B. durch eine für Wärme undurchdringliche Umhüllung, jede Wärmeaufnahme aus der wärmeren Umgebung verhindert wird. In diesem Falle wird die Temperatur des sinkenden Massentheilchens während des Sinkens stets halb so gross — die Dichtigkeit stets doppelt so gross — bleiben als die der Umgebung, und das sinkende Massentheilchen wird den Mittelpunkt mit einer Temperatur von 15,5 Millionen Grad erreichen. In Bezug auf die Zustandsänderung eines von der Oberflächenschicht bis zum Mittelpunkte herabsinkenden Massentheilchens ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Die Differenz zwischen der Temperatur des sinkenden Massentheilchens und der Temperatur seiner Umgebung ist während des Herabsinkens in beständigem Wachsen begriffen; das Verhältniss dieser beiden Temperaturen bleibt jedoch während des Herabsinkens constant.“

Das Sinken der durch Wärmeentziehung verdichteten Masse wird anfangs mit Beschleunigung erfolgen, insofern die Geschwindigkeit des Sinkens so lange zunehmen wird, bis der Widerstand, welchen das umgebende gasförmige Medium der sinkenden Masse entgegensetzt, gleich dem Ueberschusse des Gewichts über den Auftrieb geworden ist. Die Geschwindigkeit des Sinkens wird also zunächst bis zu einem bestimmten Maximalwerthe zunehmen und später wieder abnehmen müssen, weil bei constant bleibender Geschwindigkeit der

Widerstand rascher zunehmen würde als die bewegende Kraft, wie aus der nachfolgenden Untersuchung sich ergeben wird.

Nach den Untersuchungen des Grafen Paolo di St. Robert<sup>1)</sup> kann für eine mit sehr grosser Geschwindigkeit sich bewegende kugelförmige Masse der Luftwiderstand, in Kilogrammen ausgedrückt, annäherungsweise berechnet werden mittelst der empirischen Formel:

$$(588) \quad W = \frac{\gamma r^2 \pi u^4}{16\,000\,000},$$

in welcher  $r$  den Halbmesser der Kugel,  $u$  die Geschwindigkeit derselben (beide in Metern ausgedrückt) und  $\gamma$  die in Kilogrammen ausgedrückte Dichtigkeit der Luft bedeutet. Indem man diesen Ausdruck dem Ueberschusse des Gewichts über den Antriebs gleich setzt, erhält man für diejenige Geschwindigkeit, bei welcher die Beschleunigung der sinkenden Masse gleich Null wird, die Gleichung:

$$(589) \quad N(\gamma_1 - \gamma) \frac{4}{3} r^3 \pi = \frac{\gamma r^2 \pi u^4}{16\,000\,000},$$

in welcher  $\gamma_1$  die Dichtigkeit der sinkenden Masse und  $Ng$  die Gravitationsbeschleunigung am Orte derselben bedeutet. Wenn das während des Sinkens constant bleibende Dichtigkeitsverhältniss  $\gamma_1/\gamma = \sigma$  gesetzt wird, so kann man der obigen Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(590) \quad u = 68 \sqrt[4]{Nr(\sigma - 1)}.$$

Während des Sinkens ändert sich der Halbmesser  $r$  umgekehrt proportional der Grösse  $\sqrt[3]{\gamma}$ . Der unter dem Wurzelzeichen stehende Ausdruck ist also dem Quotienten  $N/\sqrt[3]{\gamma}$  proportional, welcher an der Oberfläche gleich  $\infty$ , im Mittelpunkt gleich Null wird und (nach der Tabelle des § 12) von der Oberfläche bis zum Mittelpunkte stetig abnimmt. Hieraus folgt, dass auch diejenige Geschwindigkeitsgrösse, welcher die Beschleunigung Null entsprechen würde, von der Oberfläche bis zum Mittelpunkte stetig abnimmt, und zwar von  $\infty$  bis Null.

1) Schiapparelli: „Entwurf einer astronomischen Theorie der Sternschnuppen“. (Uebers. von G. von Boguslawski) p. 235.



Aus der obigen Gleichung würde man z. B. für  $\sigma = 2$  und  $r = 6\,370\,000$  m, indem man  $N = 27,4$  setzt — entsprechend der Voraussetzung, dass die Stelle, an welcher die sinkende Masse ihr Geschwindigkeitsmaximum erreicht, in nicht sehr grosser Tiefe unter der Oberfläche liegt — den Werth:  $u = 7820$  m erhalten. Dem Dichtigkeitsverhältniss  $\sigma = 5$  würde unter gleichen Voraussetzungen der Werth:  $u = 11600$  m entsprechen, und dem Dichtigkeitsverhältniss  $\sigma = 1,25$  würde die Geschwindigkeit  $u = 5530$  m entsprechen. Wenn man für den Halbmesser  $r$  die doppelte Grösse annähme, so würden die obigen Werthe von  $u$  mit der Zahl  $\sqrt[3]{2} = 1,19$  zu multipliciren sein. Hiernach würde also die Maximalgeschwindigkeit einer sinkenden Masse, deren Durchmesser zur Zeit des Geschwindigkeitsmaximums mit dem Kerndurchmesser eines grossen Sonnenflecks ungefähr übereinstimmt, höchstens etwa ein bis zwei Meilen pro Secunde betragen können, wenn das Dichtigkeitsverhältniss  $\sigma$  zwischen den obigen Grenzen liegt.

Bei der obigen Untersuchung wurde angenommen, dass die sinkende Masse von einer für Wärme undurchdringlichen Hülle umgeben war, durch welche der Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert wurde. Wenn diese schützende Hülle fehlt, so wird allerdings die Bewegung und die Zustandsänderung der sinkenden Masse nach anderen Gesetzen erfolgen, einestheils weil dieselbe von den umgebenden wärmeren Massen beständig Wärme empfangen wird, anderentheils weil dieselbe auch einen Theil der durch Reibung erzeugten Wärme aufnehmen wird. Infolge der auf solche Weise allmählich sich vollziehenden Temperatúrausgleichung wird die sinkende Bewegung in einer gewissen Tiefe ganz aufhören, und zwar in um so geringerer Tiefe, je kleiner das Anfangsvolumen der sinkenden Masse war. Im entgegengesetzten Falle jedoch, wenn die sinkende Masse sehr gross, und das Verhältniss ihrer Oberfläche zum Volumen sehr klein ist, wird man annehmen dürfen, dass bis zu grosser Tiefe hinab der Vorgang des Sinkens nahezu in derselben Weise stattfinden wird, wie wenn die oben vorausgesetzte schützende Hülle wirklich vorhanden wäre.



Die oben benutzte Widerstandsformel kann man auch auf die steigende Bewegung anwenden, welche von einer Masse ausgeführt wird, deren Temperatur höher ist als die der Umgebung. Auch bei der steigenden Bewegung wird das Temperaturverhältniss, so wie das Dichtigkeitsverhältniss, während der Bewegung constant bleiben. Indem man den Ueberschuss des Auftriebes über das Gewicht dem Widerstande gleich setzt, erhält man für diejenige Geschwindigkeitsgrösse, welcher die Beschleunigung Null entsprechen würde, die Gleichung:

$$(591) \quad u = 68 \sqrt{Nr(1 - \sigma)}.$$

Da diese Grösse vom Mittelpunkte bis zur Oberfläche stetig zunimmt, so wird die Bewegung der aufsteigenden Masse überall eine beschleunigte sein. Die wirkliche Geschwindigkeit des Steigens wird daher stets kleiner sein als  $u$ , weil anderenfalls das Wachsen der Geschwindigkeit aufhören müsste. Für  $\sigma = 0$  wird:

$$(592) \quad u = 68 \sqrt[4]{Nr},$$

und diese Grösse ist als ein oberer Grenzwert zu betrachten, welcher von der wirklichen Geschwindigkeit des Steigens nie erreicht werden kann. Wenn man, wie oben,  $N = 27,4$  und  $r = 6\,370\,000$  m setzt, so erhält man wieder den Werth:  $u = 7820$  m. Die wirkliche Geschwindigkeit einer steigenden kugelförmigen Masse vom Volumen der Erde wird daher stets kleiner als 7820 m sein, wenn die Masse in nicht sehr grosser Tiefe unter der Oberfläche sich befindet. In unmittelbarer Nähe der Oberfläche verlieren natürlich die obigen Gleichungen ihre Bedeutung, da nach den hier gemachten Voraussetzungen das Volumen der steigenden Masse an der Oberfläche selbst unendlich gross werden müsste.

Die hier in Bezug auf die sinkenden und steigenden Bewegungen isolirter kugelförmiger Massen gefundenen Resultate dürfen zwar keinesweges unmittelbar angewendet werden auf die Bestimmung der Geschwindigkeiten von Massen, welche in continuirlichen Strömen von denselben Durchmessern sich bewegen — um so weniger als jene Resultate aus einer empirischen Formel von zweifel-

haftem Werthe abgeleitet wurden. Doch bieten die obigen Geschwindigkeitszahlen wenigstens vorläufige Anhaltspunkte für die Schätzung dieser Strömungsgeschwindigkeiten, und die letzteren dürfen jedenfalls als Grössen von derselben Ordnung betrachtet werden.

§ 58. Hypothesen über die Constitution der Sonnenflecken.

Aus den Untersuchungen der letzteren beiden Paragraphen ergibt sich, dass zur Erklärung des Erscheinens der Flecken und Fackeln an der Sonnenoberfläche — soweit es sich nur um die Thatsache des Erscheinens handelt — die oben provisorisch aufgestellte Hypothese des idealen Gaszustandes schon ausreichen würde (vgl. § 46 u. § 47). Wenn von der Oberflächenschicht einer idealen Gaskugel fortwährend Wärme in den leeren Raum ausgestrahlt wird, und infolge dessen an vielen Stellen gleichzeitig kältere Massen von der Oberfläche in die Tiefe sinken, während zugleich an anderen Stellen heissere Massen aus dem Inneren zur Oberfläche emporsteigen, so müsste einem ausserhalb der Gaskugel befindlichen Beobachter die Oberfläche derselben mit dunklen und hellen Flecken besät erscheinen, deren Helligkeitsunterschied um so grösser sein wird, je grösser die (mit wachsender Tiefe zunehmende) Temperaturdifferenz zwischen den sinkenden und steigenden Massen in derjenigen Tiefe ist, bis zu welcher die directe Ausstrahlung sich erstreckt.

Zur Erklärung der Entstehung eines grösseren Sonnenflecks würde die Annahme genügen: dass in einer bestimmten Region der Sonnenoberfläche ein während vorausgegangenen labilen Gleichgewichtszustandes angesammelter, und nachher bei fortgesetzter Ausstrahlung theilweise sich erneuernder, grösserer Vorrath von abgekühlter verdichteter Substanz in Form eines continuirlichen Stromes herabstürzt, welcher in einer bestimmten Tiefe unter der Oberfläche das Maximum seiner Geschwindigkeit erreicht und nachher, mit abnehmender Geschwindigkeit seine Bewegung fortsetzend, infolge der allmählich sich vollziehenden Temperatúrausgleichung in der Tiefe sich verliert. Wenn man beispielsweise annähme, dass die Dichtigkeit der sinkenden Masse fünfmal so gross ist



als die der Umgebung, so würde an der Stelle, wo die Temperatur der letzteren 30000 Grad beträgt, die Temperatur der sinkenden Masse nur 6000 Grad betragen, wodurch der Helligkeitsunterschied zwischen dem Fleck und seiner Umgebung in befriedigender Weise erklärt werden könnte.

Bei grösseren Sonnenflecken liegt die obere Begrenzungsfläche des Kernes um etwa 800 Meilen tiefer als die Oberfläche der Photosphäre. Wenn man also annimmt, dass diejenige Tiefe, in welcher die Strömungsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht, ungefähr übereinstimmt mit der — in § 56 auf etwa tausend Meilen geschätzten — Tiefe, bis zu welcher die directe Ausstrahlung sich erstreckt, so würde aus den Untersuchungen des vorigen Paragraphen annäherungsweise geschlossen werden dürfen, dass die Strömung im Kerne des Flecks eine Geschwindigkeit von etwa ein bis zwei Meilen pro Secunde erreichen kann. Dieser Geschwindigkeit entspricht eine lebendige Kraft, welche ein Wärmeäquivalent von 6600 bis 26400 Wärmeeinheiten pro Kilogramm repräsentirt. Unterhalb des Kernes wird die lebendige Kraft allmählich wieder in Wärme umgewandelt, und die Tiefe, in welcher diese Umwandlung zum Abschlusse gelangt, wird um so grösser sein, je grösser der sinkende Massencomplex und der Verdichtungsgrad desselben war.

Nach der hier aufgestellten Hypothese würden also die Kerne der Sonnenflecken als diejenigen Regionen zu deuten sein, in welchen von dem totalen Energieinhalte der Sonnensubstanz ein beträchtlicher Theil zeitweise die Form von lebendiger Kraft — anstatt von Wärme — angenommen hat, und die dunklen Poren der Photosphäre als kleinere Flecken, bei welchen infolge geringen Volumens und geringen Verdichtungsgrades der sinkenden Massen die sinkende Bewegung schon in geringer Tiefe zum Stillstande gelangt.

Zur Bildung eines grösseren Sonnenflecks ist nach obiger Hypothese erforderlich, einerseits: dass die verdichteten Substanzen zu einem grösseren Massencomplex vereinigt ihre sinkende Bewegung gemeinschaftlich ausführen; andererseits:



dass die Dichtigkeit der sinkenden Masse beträchtlich grösser ist als die der umgebenden Massen. Das Erfülltsein der letzteren Bedingung setzt voraus, dass die sinkende Masse während ihres Verweilens in der Oberflächenschicht einen grossen Entropieverlust erlitten hatte.

Eine aus dem Innern emporsteigende Masse wird infolge allmählicher Druckverminderung sich ausdehnen, und dabei wird die Temperatur derselben stetig abnehmen. Die Entropie wird jedoch constant bleiben, solange keine Wärmeabgabe nach aussen stattfindet, d. h. solange die aufsteigende Masse unterhalb der ausstrahlenden Oberflächenschicht sich befindet. Mit dem Eintritte in die Oberflächenschicht beginnt die Wärmeausstrahlung nach aussen, und gleichzeitig beginnt die Entropieabnahme. Der während des Verweilens in der Oberflächenschicht eintretende Entropieverlust wird kleiner oder grösser sein, je nachdem die Wärmeausstrahlung vorwiegend bei hoher oder bei niedriger Temperatur stattfindet. Die Produktion der zur Bildung eines grösseren Sonnenflecks erforderlichen grösseren Quantität von stark verdichteter Substanz kann bei verhältnissmässig geringer Intensität der Wärmeabgabe stattfinden, sobald die Wärme vorwiegend bei niedriger Temperatur abgegeben wird.

In § 56 wurde probeweise der Circulationscoëfficient  $\mu = 1000$  kg angenommen und gezeigt, dass bei dieser Circulationsintensität jedes aufsteigende Massenkilogramm während seines Verweilens in der Oberflächenschicht durchschnittlich vierzehn Wärmeeinheiten abgibt. Ein Massenkilogramm *A*, welches diese Wärmequantität abgab zu einer Zeit, als die ganze in demselben enthaltene Wärmequantität noch mehrere hunderttausend Wärmeeinheiten betrug, erleidet einen verschwindend kleinen Entropieverlust. Ein anderes Massenkilogramm *B*, welches dieselbe Wärmequantität abgab zu einer Zeit, als die totale in demselben enthaltene Wärmequantität nur noch wenig mehr als vierzehn Wärmeeinheiten betrug, erleidet einen sehr grossen Entropieverlust.

Von den aufsteigenden Massen werden einige nach dem Erreichen einer geringen Steighöhe, andere nach dem Erreichen einer grossen Steighöhe wieder umkehren und in

in die Tiefe zurücksinken. Annäherungsweise werden hinsichtlich ihrer Zustandsänderung die ersteren dem Typus *A* und die letzteren dem Typus *B* entsprechen. Die ersteren geben Wärme bei hoher Temperatur ab, erleiden einen geringen Entropieverlust und bringen ihren Energieinhalt in Form von Wärme zurück; die letzteren geben Wärme auch bei niedriger Temperatur ab, erleiden einen grossen Entropieverlust, und während des Zurücksinkens wird ein beachtlicher Theil ihres Energieinhaltes die Form von lebendiger Kraft annehmen. Das Material zu den Sonnenflecken wird daher vorwiegend von den zu grösserer Höhe anporsteigenden Massen geliefert, welche längere Zeit hindurch in den der Ausstrahlung am meisten exponirten Regionen niedriger Temperatur verweilen.

Die den Kern des Flecks umgebende „Penumbra“ würde man nach der hier aufgestellten Hypothese als Projection der nach oben trichterförmig sich erweiternden äusseren Begrenzungsfläche des herabstürzenden Stromes zu deuten haben, und die radialen Streifen der Penumbra als die an der Grenzfläche in den Trichter mit herabgerissenen Theile der umgebenden photosphärischen Masse. Die letztere bildet zufolge der überall vorhandenen kleineren localen Circulationsströmungen ein Gemisch von wärmeren — im Aufsteigen begriffenen — und von kälteren — im Herabsinken begriffenen — Massen. Da nach dem Satze des vorigen Paragraphen die Temperaturdifferenz zwischen beiden und der dadurch bedingte Helligkeitscontrast stetig zunehmen muss, während dieselben, von dem herabstürzenden Strom erfasst, gemeinschaftlich ihre Bewegung in die Tiefe ausführen, so müssen die ersteren als hellere, die letzteren als dunklere Streifen sich darstellen.

#### § 59. Heliographische Verbreitung der Sonnenflecken.

In § 56 wurde die Zustandsänderung untersucht, welche eine ursprünglich im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindliche Gaskugel erleidet, wenn die Oberflächenschicht derselben in einem bestimmten Zeitpunkte beginnt, Wärmestraahlen in den leeren Raum auszusenden. Als nächste



Wirkung der beginnenden Wärmeausstrahlung ergab sich eine Verdichtung der Oberflächenschicht und ein dadurch bedingtes Sinken der Oberfläche auf ein tiefer liegendes Niveau.

Wenn man sich die Oberfläche der Gaskugel in zwei Theile zerlegt denkt und annimmt, dass nur in dem einen Theile *A* eine Wärmeausstrahlung stattfindet, während in dem anderen Theile *B* die Wärmeausstrahlung auf irgend eine Weise — z. B. durch eine die ausgesendeten Wärmestrahlen auffangende und wieder zurückwerfende Schirmfläche — entweder verhindert, oder durch Zustrahlung compensirt wird, so ergibt sich aus der obigen Untersuchung, dass in diesem Falle nur die Oberfläche *A* auf ein tiefer liegendes Niveau sinken würde, während die Oberfläche *B* ihre ursprüngliche Höhenlage vorerst beibehalten wird. Da jedoch das permanente Fortbestehen einer solchen Niveaudifferenz mit den mechanischen Gleichgewichtsbedingungen unverträglich sein würde, so muss an der Oberfläche eine von *B* nach *A* gerichtete Strömung eintreten, und da die Ursache, welche jene Niveaudifferenz hervorbrachte, fortfährt zu wirken, so wird diese Strömung continuirlich sich fortsetzen. Das an der Oberfläche unaufhörlich stattfindende Abfließen von *B* nach *A* bedingt eine im Inneren stattfindende, von *A* nach *B* gerichtete Gegenströmung, welche in dem ersteren Gebiete von der Oberfläche nach dem Mittelpunkte gerichtet, im letzteren vom Mittelpunkte nach der Oberfläche gerichtet ist.

Eine derartige Circulation wird in geringerem Maasse auch dann stattfinden müssen, wenn in dem Oberflächengebiete *B* die Ausstrahlung nur theilweise verhindert wird, oder wenn überhaupt durch irgend welche Ursachen eine permanente Ausstrahlungsdifferenz zwischen den beiden Flächengebieten bedingt wird. Eine solche Ausstrahlungsdifferenz darf an der Sonnenoberfläche als thatsächlich vorhanden vorausgesetzt werden, insofern die im Raume des Sonnensystems befindlichen, vorwiegend in der Ebene des Aequators die Sonne umkreisenden Weltkörper in ihrer Gesammtheit eine Art von Schirm bilden, durch welchen in der



Aequatorialzone der Sonnenoberfläche die Wärmeausstrahlung partiell verhindert wird.

Die von dem Sonnenmittelpunkte an eine Planetenkugel gelegten Tangenten bilden in ihrer Gesamtheit eine Kegelfläche, durch welche aus der Sonnenoberfläche ein kreisförmiges Stück herausgeschnitten wird, dessen Flächeninhalt als Maass gelten kann für die durch Anwesenheit des Planeten bedingte Verminderung der Wärmeausstrahlung in der dem Planeten zugewandten Sonnenhemisphäre, und dessen Mittelpunkt die Stelle bildet, an welcher diese schützende Wirkung des Planeten das Maximum ihrer Intensität erreicht. Das Flächengebiet, welches an der Sonnenoberfläche durch die auf gleiche Weise zu bildenden Projectionen sämmtlicher im Raume des Sonnensystems zerstreuten Weltkörper bedeckt wird, soll abkürzungsweise die „Schirmfläche“ genannt werden.

Wenn auch die Gesamtmasse der im Raume des Sonnensystems zerstreuten Materie klein ist im Verhältniss zur Sonnenmasse, so ist doch bei der als wahrscheinlich vorauszusetzenden feinen Zertheilung derselben sehr wohl denkbar, dass ihre Gesamtprojection oder die Schirmfläche einen Werth erreicht, welcher gross genug ist, um eine merkbare Ausstrahlungsdifferenz zu erzeugen zwischen der am stärksten geschützten Aequatorialzone und den am wenigsten geschützten Polarregionen. Der Planet Jupiter liefert zu der Schirmfläche als Beitrag eine Kreisfläche von etwa zehn Meilen Radius. Wenn die Jupiterskugel zerlegt würde in Kugeln, deren Halbmesser den hundersten Theil vom Jupitershalbmesser betragen, so würde jener Beitrag auf das Hundertfache wachsen, also die Grösse einer Kreisfläche von hundert Meilen Radius erreichen.

Das Vorhandensein einer vorzugsweise die Aequatorialzone vor Ausstrahlung schützenden Schirmfläche bedingt eine im Inneren der Sonnenkugel stattfindende Circulationsströmung, welche in den beiden Polarsectoren von der Oberfläche nach dem Mittelpunkte, in der Aequatorialschicht vom Mittelpunkte nach der Oberfläche und an der Oberfläche selbst vom Aequator nach den Polen gerichtet ist. Da die

Entstehung eines Sonnenflecks nicht nur als ein Ausnahmefall zu betrachten ist, dessen Eintreten das Zusammentreffen von günstigen Umständen erfordert, sondern auch als ein Vorgang, dessen Vorbereitung und Vollendung eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, so würde bei genügender Intensität dieser Circulation weder in der Aequatorialzone, noch in den Polarregionen jemals ein Sonnenfleck erscheinen können.

In der Aequatorialzone würde kein Sonnenfleck erscheinen können, weil dort der ganze Massencomplex, in welchem der Entstehungsprocess stattfindet, noch vor Beendigung desselben an die Oberfläche emporstiegen und von dort weiter in der Richtung nach den Polen hin fortgetrieben sein würde. In den Polarregionen würde kein Sonnenfleck erscheinen können, weil dort der ganze Massencomplex, in welchem der Entstehungsprocess stattfindet, noch vor Beendigung desselben in die Tiefe gesunken und dem Auge des Beobachters entzogen sein würde.

Die Frage: ob die wirkliche Intensität dieser Circulation gross genug ist, um die Thatsache zu erklären, dass ausserhalb der zwischen dem 5. und dem 35. Breitengrade an beiden Seiten neben dem Aequator liegenden Zonen nur selten ein Sonnenfleck erscheint, entzieht sich vorläufig noch der Beantwortung. Aus den Untersuchungen über Meeresströmungen von Zöppritz<sup>1)</sup> scheint gefolgert werden zu dürfen, dass in einer flüssigen Kugel von der Grösse und Masse der Sonne eine einmal entstandene Strömung Millionen von Jahren hindurch fort dauern kann, nachdem die Ursachen, welche dieselbe erzeugten, aufgehört hatten zu wirken. Es ist daher möglich, dass die wirklich stattfindende Circulation in der Sonne eine grössere Intensität besitzt, als durch die gegenwärtig wirkenden Ursachen erkärt werden könnte, infolge der Nachwirkung aus einer früheren Periode, in welcher die Planeten vermöge ihres grösseren Volumens eine grössere Schirmfläche erzeugten.

---

1) Zöppritz, Wied. Ann. 3. p. 582. 1878.



## § 60. Rotationsgesetz der Sonnenflecken.

Die an der Oberfläche beständig stattfindende Wärmeabgabe nach aussen bedingt im Inneren der Sonnenmasse eine Circulation, welche höchst wahrscheinlich bis zu grosser Tiefe und vielleicht bis zum Mittelpunkte sich erstreckt. Infolge der Rotation des Sonnenkörpers werden die sinkenden und steigenden Massen von ihren ursprünglich radialen Bewegungsrichtungen abgelenkt. Jedes sinkende Massentheilchen erleidet zunächst eine Ablenkung nach Osten, und die dadurch entstehende horizontale Bewegungscomponente bedingt eine fernere Ablenkung längs des Meridians in der Richtung nach dem Aequator hin. Jedes aufsteigende Massentheilchen erleidet zunächst eine Ablenkung nach Westen, und die dadurch entstehende horizontale Bewegungscomponente bedingt eine fernere Ablenkung längs des Meridianes in der Richtung nach dem Pole hin. In der Tiefe wird daher eine grössere Rotationsgeschwindigkeit und ausserdem eine Tendenz zur Bewegung nach der Aequatorialebene hin vorhanden sein; an der Oberfläche dagegen eine geringere Rotationsgeschwindigkeit und ausserdem eine Tendenz zur Bewegung nach dem Pole hin. Die Rotation der Sonne beeinflusst also die innere Massenbewegung zum Theil im Sinne einer Verstärkung der Circulation, welche aus der Hypothese des vorigen Paragraphen gefolgert wurde.

Beim Eintritte in die Oberflächenschicht ertheilt jedes aufsteigende Massentheilchen der Oberflächenschicht einen Bewegungsimpuls in der Richtung nach Westen und zugleich einen Bewegungsimpuls in der Richtung nach dem Pole. Der von Zöllner<sup>1)</sup> auf andere Weise begründete Satz: „An der Sonnenoberfläche wehen überall östliche Winde“, würde daher aus der hier aufgestellten Hypothese ebenfalls erklärt werden können.

Die verzögernde Wirkung, welche die aufsteigenden Massen auf die Rotationsbewegung der Oberflächenschicht ausüben, muss da am grössten sein, wo die Intensität der

1) Zöllner, „Wissensch. Abhandl.“ 4. p. 138.



Circulation ein Maximum erreicht. Als Ursache der Circulation ist nach § 56 die Wärmeausstrahlung der Oberflächenschicht anzusehen, und nach der Hypothese des vorigen Paragraphen erreicht die Ausstrahlung ein Maximum an den Polen. Man darf daher annehmen, dass die Intensität der Circulation ebenfalls an den Polen ein Maximum erreicht, insofern die Steigerung der Ursache eine Steigerung der Wirkung bedingen muss. Da die Sonnenflecken der Oberflächenschicht selbst angehören, so folgt hieraus, dass die in der Nähe des Aequators erscheinenden Sonnenflecken eine grössere Rotationsgeschwindigkeit zeigen müssen als die in höheren Breiten erscheinenden Flecken.

Das wirkliche Rotationsgesetz der Sonnenflecken kann nach Faye <sup>1)</sup> dargestellt werden durch die Gleichung:

$$(593) \quad \omega = 857,6' - 157,3 \cdot \sin \varphi^2,$$

in welcher  $\omega$  den täglich zurückgelegten Rotationswinkel, in Minuten ausgedrückt, und  $\varphi$  die heliographische Breite des Flecks bedeutet. Wenn also die Wirkung als proportional der Ursache vorausgesetzt werden darf, oder die Differenz der Rotationsgeschwindigkeiten als proportional der Ausstrahlungsdifferenz, so würde zur Erklärung des obigen Rotationsgesetzes die Annahme erforderlich sein: dass die Ausstrahlungsdifferenz proportional der Grösse:  $\sin \varphi^2$  sich ändert — eine Annahme, welche den Gesetzen der Wärmeausstrahlung anscheinend nicht widersprechen würde. Auf diese Art würde mittelst einer und derselben Hypothese sowohl das Vertheilungsgesetz als auch das Rotationsgesetz der Sonnenflecken erklärt werden können, und dieser Umstand darf der obigen Hypothese günstig gedeutet werden, auf deren strengere Begründung allerdings vorläufig noch verzichtet werden muss.

1) Faye, Newcomb: Populäre Astronomie. (Uebers. von Engelmann) p. 304.

### IX. Einige Experimente über den Stoss von Cylindern; von Ludwig Boltzmann in Graz.

(Aus dem 84. Bd. d. Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. Dec.-Heft., vom 15. Dec. 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Nach einer bekannten Theorie von Cauchy und St. Venant<sup>1)</sup> ist der Erfolg des Stosses zweier Prismen, selbst bei Voraussetzung vollkommener Elasticität derselben, nicht bloss von den Massen der Prismen, sondern auch von der Länge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Longitudinalwellen in denselben abhängig, da durch den Stoss in beiden Prismen zunächst eine Longitudinalwelle entsteht, und von der Zeit der Rückkehr der an den freien Prismenenden reflectirten Longitudinalwellen zur Stossstelle der Erfolg des Stosses abhängt.

Um diese Theorie experimentell zu bestätigen, liess ich zunächst vier Glasstäbe von gleicher Masse, aber verschiedener Länge und verschiedenen Querschnitten anfertigen. Da die Versuche nur vorläufige, ohne besondere Sorgfalt ausgeführte waren, so kann ein definitives Urtheil über die Resultate derselben noch nicht abgegeben werden; doch schienen sich die verschieden langen Stäbe bei gleicher Masse nahezu gleich zu verhalten. Ich vermuthete, dass dies daher kommt, dass der Stoss nur an einem Punkte geschieht, dass daher bei gleich langen ebenso wenig als bei ungleich langen Stäben die reflectirten Wellen sich wieder am Ausgangspunkte concentriren. Hiernach würde also der bedeutende Verlust von lebendiger Kraft beim Stosse nicht bloss der elastischen Nachwirkung zuzuschreiben sein, sondern auch der ungleichzeitigen Rückkehr der beiden reflectirten Wellen zur Stossstelle selbst bei gleich langen, doch niemals absolut gleich beschaffenen Stäben, welche bewirkt, dass immer ein Theil der lebendigen Kraft in Form von Schwingungen in den Stäben zurückbleibt. Dass auch die

1) Cauchy und St. Venant, Soc. phil. 1826. p. 180. Compt. rend. 63. p. 1108. 1866. 64. p. 1009, 1192. 1867. 66. p. 650, 877. 1868. Liouv. Journ. (2) 12. p. 237. 1867.



Bedingung des centralen (oder vielmehr absolut coaxialen) Stosses niemals vollkommen erfüllt werden konnte, folgt schon aus dem Umstande, dass bei jedem Stosse der Transversalton der Stäbe stark erklang.

Um den Bedingungen der Theorie möglichst gerecht zu werden, liess ich vier Stäbe aus weichem, grauem Kautschuk *A, A', B, B'* verfertigen, welche die Gestalt von Kreiscylindern hatten. Jeder Stab war an einem Ende mit einer an der Verbindungsstelle rauhen, an der anderen Seite sehr flach abgerundeten Beinplatte von gleichem Querschnitt und etwa  $1\frac{3}{4}$  mm Dicke versehen, mit welcher er schon beim Pressen möglichst gut verbunden worden war. Je zwei Stäbe stiessen jedesmal mit den Beinplatten aneinander. Da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Longitudinalwellen im Beine sehr viel grösser als im Kautschuk ist, so wurde dadurch bewirkt, dass während des Stosses immer die gesammte Endfläche des gestossenen Stabes drückend wirkte, obwohl sich nur die beiden Beinplatten in einem Punkte berührten. Ich beabsichtigte, die Stäbe alle gleich schwer zu machen und deren Durchmesser so zu reguliren, dass zwei derselben doppelt so lang als die beiden übrigen wurden. Leider gelang es dem Fabrikanten nur sehr unvollkommen, diesen Bedingungen gerecht zu werden; die kürzeren Stäbe mussten nachher, so gut es ging, noch weiter abgeschnitten werden, um wenigstens angenähert dasselbe Gewicht wie die längeren zu haben; trotzdem war auch diese Bedingung nicht vollkommen erfüllt. Es sind daher auch diese Versuche bloss als Vorversuche zu betrachten, und wenn ich sie trotzdem publicire, so geschieht es bloss deshalb, weil sich aus denselben bereits mit voller Sicherheit das Resultat ergab, dass ein Unterschied zwischen dem Stosse zweier gleich langer Stäbe im Sinne der St. Venant'schen Theorie ganz zweifellos besteht, dass er aber bei weitem nicht so gross wie der von jener Theorie geforderte ist.

Um einen möglichst coaxialen Stoss zu erzielen, waren auf jeden Stab zwei kleine Messinghäkchen an solcher Stelle aufgeklebt, dass die Verbiegung des hängenden Stabes ein Minimum war. Jedes Häkchen hing an zwei Coconfäden,



deren Ebene senkrecht zur Stabaxe war. Das nicht am Haken befestigte Ende jedes Coconfadens konnte mit Mikrometerschrauben gehoben und gesenkt und ausserdem parallel der Stabaxe verschoben werden. Dadurch konnten die Stäbe coaxial und so gestellt werden, dass sie sich in der Ruhelage gerade berührten. Mittelst eines horizontalen Coconfadens wurde nur einer der Stäbe um ein genau gemessenes Stück aus seiner Ruhelage entfernt (dieses Stück soll die Hubhöhe heissen und mit  $H$  bezeichnet werden). Dann wurde der horizontale Coconfaden durch Grösserdrehen einer kleinen, langgestreckten Gasflamme abgebrannt und so der Stoss eingeleitet. Es wurde immer nur die Grösse (der Ausschlag  $S$ ) beobachtet, um welche der zweite Stab nach dem Stosse sich von seiner Ruhelage entfernte. Trotz der bedeutenden Länge der Aufhängefäden geschah die Umkehr doch sehr rasch, und musste immer die Stelle, wo sie zu erwarten war, schon früher fixirt werden. Die Ablesung der Umkehrpunkte geschah durch Beobachtung des Schattens der Aufhängefäden auf einer Millimeterscala.

Die Dimensionen waren folgende: Länge der Stäbe  $A, A', B, B'$  ohne Beinplatten: 100, 104, 230, 228 mm, Dicke der kurzen Stäbe etwa 17, der langen etwa 11 mm, Gewichte der Stäbe sammt Aufhängehaken und Beinplatten: 23,816, 23,790, 23,904, 23,802 g, Länge der Aufhängefäden etwa 152 cm. Die Resultate der Beobachtungen, welche durch Hrn. Hammer, gegenwärtig Professor am Gymnasium zu Villach ausgeführt wurden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

1)  $H = 100$ .

$S$	Stäbe gleich lang			Stäbe ungleich				
	$A' a. A$	$B a. B'$	$B' a. B$	$A a. B$	$B a. A$	$B a. A'$	$A' a. B'$	$B' a. A'$
$S$	83	83,5	84	79	79,5	79	79	79
	83	83,5	83,5	79,5	79,5	79	79	79
	83	83,5	83,7	79,5	79,5	79	79	79
$P$	17	16,5	16,3	20,7	20,5	21	21	21

2)  $H = 50$ .

	Stäbe gleich		Stäbe ungleich			
	$B$ auf $B'$	$B'$ auf $B$	$A$ auf $B$	$B$ auf $A$	$B'$ auf $A'$	$A'$ auf $B'$
$S$	42	42	40	40	40	40
	42	42	40,5	40	40	40
	42	42	40,5	40	40	40
$P$	16	16	19,4	20	20	20

3)  $H = 30$ .

	Stäbe gleich	Stäbe ungleich
	$A'$ auf $A$	$B$ auf $A'$
$S$	26	24
	26	24
	25,5	24,5
$P$	13,9	19,4

Jede Beobachtung wurde dreimal gemacht, worauf sich die drei in den Tabellen enthaltenen Werthe des Ausschla-  
ges  $S$  des gestossenen Stabes beziehen. Je drei zusammen-  
gehörige Werthe  $S$  stimmen immer sehr gut, was aber erst  
erreicht wurde, als die Stäbe mit der minutiösesten Genauig-  
keit coaxial gestellt und dafür gesorgt war, dass sie sich in  
der Ruhelage wirklich genau berührten. Die unter  $P$  an-  
gegebenen Zahlen sind die Differenzen zwischen dem mitt-  
leren Ausschlag und der Hubhöhe, in Procenten der letzte-  
ren ausgedrückt.

Es ist also  $[P = (H - S)/H] \cdot 100$ . Die Geschwindigkeiten  
des stossenden Stabes vor, und des gestossenen nach dem  
Stosse können mit genügender Annäherung proportional  $H$   
und  $S$  gesetzt werden. Aus den Tabellen ist sofort ersicht-  
lich, dass jedesmal, wenn die stossenden Stäbe ungleich lang  
waren, auf den gestossenen bedeutend weniger Geschwindig-  
keiten übertragen wurde, als wenn sie gleich lang waren;  
doch ist der Unterschied viel geringer, als er nach St. Ve-  
nant's Theorie sein sollte. Dagegen stimmen alle unter den  
verschiedensten Umständen angestellten Versuche, bei denen  
beide Stäbe gleich lang waren, sehr nahe überein; ebenso



alle, bei denen die Stäbe ungleich lang waren. Es scheint wohl, als ob, in Procenten der Stossgeschwindigkeit ausgedrückt, auf den gestossenen Stab um so mehr Geschwindigkeit übertragen werde, je geringer die Hubhöhe ist; doch ist der Unterschied so klein, dass er vielleicht auf Beobachtungsfehlern beruht, die natürlich gerade bei den kleinsten Hubhöhen am grössten sind.

**X. Ueber die Ersetzung der Salpetersäure in galvanischen Elementen durch Wasserstoffsuperoxyd;  
von Arthur König.**

(Aus den Verhandl. der physik. Ges. in Berlin 1882. Nr. 3,  
mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)

Bei Gelegenheit einer Mittheilung<sup>1)</sup> über eine neue Methode zur Darstellung von Sauerstoff für Laboratoriumszwecke machte Hr. Landolt den Vorschlag, in den Grove'schen und Bunsen'schen Elementen die Salpetersäure durch eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, wie sie seit einiger Zeit technisch dargestellt wird und in den Handel gelangt, zu ersetzen. Es kommt durch eine solche Aenderung in der Zusammensetzung die ätzende Wirkung, welche diese Elemente sowohl auf die Respirationsorgane des Beobachters wie auch auf die Metalltheile der Apparate ausüben, in Wegfall.

Die electromotorische Kraft derartig veränderter Elemente, welche ich im Folgenden als Grove-Landolt'sche und Bunsen-Landolt'sche Elemente bezeichnen werde, habe ich einer Prüfung unterzogen und nachstehende Resultate erhalten. Es sei bemerkt, dass die benutzte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nach einer Analyse, welche Hr. Landolt ausführen zu lassen zu Güte hatte, 2,25% Wasserstoffsuperoxyd enthielt.

Die Messung der electromotorischen Kraft wurde mit

1) In der Sitzung der physikal. Ges. in Berlin am 2. Dec. 1881.



der von Hrn. E. Du Bois-Reymond vorgeschlagenen<sup>1)</sup> und nach ihm benannten Compensationsmethode vorgenommen. Als Maasseinheit diente ein Daniell'sches Element, in welchem das Zink in concentrirte Zinksulfatlösung tauchte; und eben solche Elemente wurden auch zur Compensation benutzt. Ein Grove (Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 und verdünnte Schwefelsäure mit 10% Gehalt an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ergab unmittelbar nach dem Zusammensetzen eine electromotorische Kraft von 1,74 D.; nachdem das Element 20 Minuten lang ungeschlossen gestanden hatte, war dieselbe auf 1,72 D. und später nach 50 Minuten langem Schlusse der Säule ohne weiteren Widerstand in sich selbst auf 1,65 D. gesunken. Unter gleichen Umständen ergab ein Grove-Landolt die Werthe 1,43 D., 1,38 D., 1,21 D.; Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zeigte nachher noch einen Gehalt von 2,16%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Wurde die Wasserstoffsuperoxydlösung mit  $\frac{1}{10}$  ihres Volumens  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemischt, so verminderte sich die anfängliche electromotorische Kraft auf 1,33 D., während sie bei der Ersetzung der verdünnten Schwefelsäure, in welche das Zink eintaucht, durch concentrirte Chlornatriumlösung auf 1,53 D. stieg.

Ein Bunsen'sches Element, bei dem Flüssigkeiten von gleicher Zusammensetzung wie bei dem Grove'schen Elemente benutzt wurden, hatte unter denselben Umständen die electromotorischen Kräfte 1,67 D., 1,64 D., 1,50 D. und, nachdem es dann 24 Stunden lang ungeschlossen gestanden, noch 1,43 D. — Ein Bunsen-Landolt lieferte bei gleicher Behandlung die Werthe 1,41 D., 1,40 D., 0,98 D. und 1,32 D. Nachher betrug der Gehalt der Lösung an Wasserstoffsuperoxyd nur noch 1,26%. Die grosse Verminderung der electromotorischen Kraft nach dem 50 Minuten langen Schluss des Elementes ist hier um so bemerkenswerther, als sie bei dem Grove-Landolt'schen Elemente bei weitem nicht in gleicher Stärke auftrat. Dieselbe bedeutende Verminderung der electromotorischen Kraft nach langem Schluss zeigte sich aber auch bei einem Bunsen-Landolt'schen Elemente, in

1) Du Bois-Reymond, Abhandl. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1862.

dem die Wasserstoffsuperoxydlösung mit  $\frac{1}{10}$  ihres Volumens Schwefelsäure gemischt war. Unmittelbar nach dem Zusammensetzen war ein solches Element etwas schwächer als dasjenige, bei dem eine Ansäuerung der Wasserstoffsuperoxydlösung nicht stattgefunden hatte. Auffallend war bei dieser Art der Zusammensetzung, dass die Lösung, nachdem das Element 24 Stunden lang ohne Schliessung gestanden hatte, nur noch einen Gehalt von  $0,70\%$   $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigte.

Ueber die Widerstandsverhältnisse bemerke ich noch, dass die Landolt'schen Elemente ohne Ansäuerung den vier- bis fünffachen Widerstand zeigten wie Grove'sche und Bunsen'sche Elemente von gleicher äusserer Form. Durch Ansäuerung ist es zwar leicht, diesen Widerstand beträchtlich zu vermindern, aber dann tritt, wie oben erwähnt, der Uebelstand ein, dass die theure Wasserstoffsuperoxydlösung (vier Mark pro Kilogramm) viel schneller ihren ohnehin sehr geringen Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}_2$  verliert.

So lange demnach die in den Handel kommende Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nicht beträchtlich gehaltreicher und billiger wird, dürfte der Vorschlag des Hrn. Landolt nicht zur praktischen Ausführung zu empfehlen sein.

Berlin, Landw. Hochschule, Februar 1882.

# **XI. Ueber eine Eigenschaft des Absorptionscoefficienten; von Eilhard Wiedemann.**

Hr. Bunsen stellt den Absorptionscoefficienten  $\alpha$  bei einer Temperatur  $t$  dar durch die Formel:

$$\alpha = a - bt + ct^2$$

wo  $a$  und  $b$  = Constante sind.

Statt dessen kann man auch schreiben:

$$\alpha = a \left\{ 1 - \frac{b}{a} t + \frac{c}{a} t^2 \right\}.$$

In der folgenden Tabelle habe ich mit den Werthen  $a$ ,  $b \cdot 10^6$ ,  $c \cdot 10^7$  die Werthe  $b/a$  und  $c/a$  für eine Reihe von Gasen und Wasser zusammengestellt.



	$a$	$b$	$c$	$\frac{b}{a}$	$\frac{c}{a}$
Wasserstoff . . . .	0,0193	0	0	0	0
Stickstoff . . . .	0,0203	539	112	0,026 48	0,000 548
Luft . . . . .	0,0247	654	135	0,026 487	0,000 548
Diäthyl . . . . .	0,0315	1045	251	0,033 198	0,000 796
Kohlenoxyd . . . .	0,0329	816	164	0,024 3	0,000 499
Sauerstoff . . . . .	0,0412	1089	226	0,026 48	0,000 548
Sumpfgas . . . . .	0,0545	1180	103	0,021 66	0,000 188
Dimethyl . . . . .	0,0871	3324	603	0,038 16	0,000 692
Aethylwasserstoff .	0,0946	3532	628	0,037 35	0,000 663
Aethylen . . . . .	0,2563	9136	1881	0,035 64	0,000 654
Propylen . . . . .	0,4465	22075	5388	0,049 43	0,001 206
Stickoxydul . . . .	1,3052	45362	6483	0,034 75	0,000 496
Kohlensäure . . . .	1,7967	77610	16424	0,043 20	0,000 914
Schwefelwasserstoff	4,3706	83687	5213	0,019 14	0,000 119
Schweflige Säure .	79,789	2607700	293490	0,032 68	0,000 367
Chlor . . . . .	3,0361	46196	1107	—	—

Ich mache darauf aufmerksam, dass die Werthe von  $b/a$  hiernach nur von 0,02 bis 0,05 schwanken, während  $a$  selbst von 0,02 bis 79,789, also auf das 4000fache steigt. Die Werthe  $b/a$  geben aber an, ein wie grosser Bruchtheil des bei 0° absorbirten Gases bei einer Temperaturerhöhung um 1° entweicht, und aus obigem folgt, dass derselbe für alle Gase innerhalb ziemlich enger Grenzen variirt.

Um diesen Satz weiter zu prüfen, müssten für grössere Temperaturintervalle Versuche angestellt werden.

Eine Vergleichung der Absorptionen in Alkohol ergab ähnliche Resultate.

Leipzig, Juli 1882.

## XII. *Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern VII;* *von Eilhard Wiedemann.*

Unter dem Namen Ibn al Haiṭam sind bei den Arabern zwei Naturforscher bekannt. Dies hat viele Verwechslungen veranlasst, die ihren Ausdruck in folgendem Satz der Geschichte der Physik von Heller p. 168 finden:



„Al Hazen oder Abû Ali Al Hazen ben Al Hazen lebte um das Jahr 1100 in Spanien, nach anderen wäre er schon 1038 gestorben.“

Hierzu erlaube ich mir Folgendes zu bemerken. Der Mathematiker und Verfasser der bekannten Optik hiess Abû Ali Muhammed ben el Hasan ibn el Haitam el Basri. Er lebte lange Zeit in Aegypten und starb dort 1038.

Der Mediciner Abd el Rahman ben Ishak ben el Haitam war Arzt in Cordova und lebte wahrscheinlich in der zweiten Hälfte des 5. Jahrhunderts der Hegra.

### **XIII. Nachtrag zu der Abhandlung: Ueber die Diffusion der Gase; von K. Waitz.**

In dem Januarheft d. J. der Sitzungsberichte der Wiener Academie findet sich eine Abhandlung des Hrn. von Obermayer „Versuche über Diffusion von Gasen“ nach welcher der Diffusionscoëfficient mit wachsender Zeit bis zu einem Grenzwertb zunehmen soll. Dagegen wird in vorstehendem Aufsatz gesagt, dass dieser Coëfficient in jedem Querschnitte des Gefässes bis zu einem Grenzwertb abnähme. Diese sich scheinbar widersprechenden Behauptungen vertragen sich ganz gut miteinander. Die Aussage des Hrn. von Obermayer bezieht sich auf den mittleren Diffusionscoëfficienten der ganzen diffundirenden Gasmasse, während im Obigen von den Coëfficienten für die einzelnen Schichten im Diffusionsgefäss die Rede ist, deren Grenzwertb aber mit der Tiefe im Gefäss wachsen. Im Anfang des Versuchs haben die tiefer liegenden Gasschichten noch nicht oder nur kurze Zeit an der Diffusion theilgenommen, deshalb wird der Einfluss der oberen Schichten mit den kleineren Diffusionscoëfficienten bei Berechnung des mittleren Coëfficienten überwiegen, und dieser mittlere Werth mit der Zeit bis zu einem Grenzwertb wachsen müssen. Berechnet man nach Gleichung (10) (analog wie oben) mit den für 760 mm Druck und 0° C. angenom-

menen Werthen von  $k_0$  und  $a$  den mittleren Diffusionscoëfficienten, wenn die Diffusion schon längere Zeit gedauert hat, für ein Gefäss von 65 cm Tiefe, wie es Hr. von Obermayer anwandte, so ergibt sich derselbe  $k_m = 0,13602 \frac{\text{cm}^2}{\text{Secunde}}$  während Hr. von Obermayer aus seinen Versuchen nach  $2\frac{1}{2}$ - oder 3ständiger Diffusionszeit für Luft-Kohlensäure fand:  $k = 0,048804 \frac{\text{Meter}^2}{\text{Stunde}}$  d. h.:  $k = 0,13557 \frac{\text{cm}^2}{\text{Secunde}}$ .

#### XIV. *Berichtigung; von F. Kohlrausch.*

In seiner „Entgegnung auf die Abhandlung des Hrn. V. v. Lang u. s. w.“<sup>1)</sup> schreibt Hr. Pulfrich: „Wenn Hr. Fr. Kohlrausch die Meinung äussert, das Totalreflectometer möchte auch für undurchsichtige Medien zum Ziele führen, später indess die Frage aufwirft, ob sich überhaupt bei absorbirenden Medien von Totalreflexion noch sprechen lasse, so hat Ketteler auch in diese Dinge Klarheit gebracht.“

Diese beiden widersprechenden Aeusserungen habe ich nicht gethan, sondern nur erstens gesagt<sup>2)</sup>: „Es kommt der Vortheil der Wollaston'schen Methode wieder zur Geltung, dass auch undurchsichtige Substanzen untersucht werden können“, und später<sup>3)</sup> bei Gelegenheit einiger Bestimmungen an undurchsichtigen Körpern: „Es fiel auf, dass das tief-schwarze Glas trotz sehr guter Politur eine weniger scharfe Grenze lieferte. Wie weit die Undurchsichtigkeit mit der totalen Reflexion verträglich ist, verdient offenbar eine besondere Untersuchung.“

Die letztere Bemerkung hat dann allerdings Hrn. Ketteler, wie derselbe sagt, zu seiner Behandlung der Totalreflexion an der Grenze absorbirender Mittel veranlasst.<sup>4)</sup>

1) V. v. Lang, Wied. Ann. 16. p. 337. 1882.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 4. p. 3. 1878.

3) l. c. p. 27.

4) Ketteler, Carl's Rep. 16. p. 264. 1880.



## DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVII.

*I. Ueber die Cohäsion von Salzlösungen;  
von Paul Volkmann.*

(Mittheilungen aus dem math.-physikal. Institut in Königsberg i. Pr. Nr. 5.)

(Hierzu Taf. III Fig. 1.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich die besonders von Wilhelmy<sup>2)</sup> angeregten Zweifel gegen die Capillaritätstheorien widerlegt, so weit sich deren Resultate auf die Steighöhen zwischen parallelen Platten und in Röhren von kreisförmigem Querschnitt bei benetzenden Flüssigkeiten bezogen. Durch eine recht zuverlässige Beobachtungsmethode liess sich für Klauenfett und Alkohol ein Einfluss der Krümmung der Wand auf die Capillaritätsconstanten innerhalb der Grenzen der Beobachtung — und diese fielen mit der Leistungsfähigkeit der angewandten Messinstrumente zusammen — nicht nachweisen.

Meine Beobachtungen der Steighöhen zwischen parallelen Platten führten auf die Existenz einer constanten Wandschicht, an der die Flüssigkeit emporsteigt. Zur Feststellung der Capillaritätsconstante genügt darnach nicht die Beobachtung der Steighöhe in einem Rohre oder zwischen einem parallelen Plattenpaar. Es ergibt sich dieselbe erst durch Combination von Beobachtungen an parallelen Platten oder Röhren mit verschiedenen Durchmesser. Nebenbei folgt dann zugleich ein Werth für die Dicke der Wandschicht.

Meine frühere Arbeit hatte mir Gelegenheit gegeben, Einflüsse, welche störend auf die capillaren Erhebungen wirken, kennen und vermeiden zu lernen. Die so mit einem ziemlichen Aufwand von Zeit gesammelten Erfahrungen

1) Volkmann, Wied. Ann. 11. p. 177. 1880.

2) Wilhelmy, Pogg. Ann. 119. p. 199. 1863.



glaubte ich weiter ausnutzen und verwerthen zu müssen. Ich theile im Folgenden Beobachtungen mit, die ich an Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden anstellte. — Mit demselben Gegenstand beschäftigt sich eine Arbeit von Quincke.<sup>1)</sup> Ich werde wiederholentlich auf dieselbe zurückkommen.

Die Erfahrung hatte mich gelehrt, dass die gute Benetzbarkeit der Wand von der Flüssigkeit besonders wichtig, und dass diese viel leichter bei Röhren als bei parallelen Platten herstellbar sei. Aus diesem Grunde entschloss ich mich, meine Beobachtungen auf Röhren zu beschränken, und zwar habe ich sämtliche Beobachtungen an denselben drei Röhren von verschiedenem Durchmesser (an derselben mit einem Feilstrich markirten Stelle) angestellt. Es fiel dadurch relativ wenigstens jede Unsicherheit in der Durchmesserbestimmung fort. Was die zu wählende Grösse der Durchmesser betrifft, so haben die meisten Beobachter bisher viel zu enge Röhren angewandt. Abgesehen von der bedeutenden Reibung der Flüssigkeit in engen Röhren steht die Grösse der Steighöhe in gar keinem Verhältniss zu der Genauigkeit, mit welcher der Durchmesser des Rohres bestimmt werden kann.

Ich habe mich bei der Wahl der Röhrendurchmesser, wie früher, von dem Gesichtspunkt leiten lassen, dass die Unsicherheiten in der Bestimmung der Steighöhen und der Röhrendurchmesser einen nahezu gleich grossen Einfluss auf den Werth der Capillaritätsconstanten ausüben. Dabei bleibt das Verhältniss von Röhrenradius und Steighöhe noch immer hinreichend klein, um die Formel anwenden zu können:

$$a^2 = r h \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{r}{h} - 0,1288 \frac{r^2}{h^2} \right).$$

Diese Formel, mit der ich sämtliche später aufgeführte Capillaritätsconstanten berechnet habe, setzt voraus, dass der Randwinkel 0 ist. Es kann zunächst zweifelhaft erscheinen, ob ich berechtigt bin, den folgenden Beobachtungen den Randwinkel 0 zu Grunde zu legen. Sehr ausgedehnte

1) Quincke, Pogg. Ann. **160**, p. 337. 1877.

Untersuchungen von Quincke zeigen in der That für Wasser, Salzlösungen, ja selbst Alkohol und Oel, einen beträchtlichen Werth des Randwinkels an Glaswänden; dabei ist jedoch zu bemerken, dass dann für vollständige Benetzbarkeit der festen Wand seitens der Flüssigkeit nicht hinlänglich gesorgt war. So wurde von Quincke die Steighöhe in capillaren Röhren in der Weise beobachtet, dass er die Flüssigkeit in einem völlig trocknen Rohr ansteigen liess, und wenn er auch an einer Stelle<sup>1)</sup> bemerkt: „Der Vorsicht wegen wurde durch Neigen oder Emporziehen der Capillarröhre der Meniscus an gut benetzte Stellen der Capillarröhre gebracht“; so hat mich doch die Erfahrung gelehrt, dass erst durch eine längere Berührung der Flüssigkeit mit dem Rohr (insbesondere bei wässerigen Lösungen) vollständige Benetzbarkeit und Constanz hergestellt werden kann.

Für den Randwinkel einer Flüssigkeit (1), die an eine feste Wand (2) stösst, gilt bekanntlich die Relation:

$$\cos \omega = \frac{2\alpha_{12} - \alpha_1}{\alpha_1}.$$

Hierin ist nach einer früheren Arbeit<sup>2)</sup>  $\alpha_1$  ein Maass für die Cohäsion der Flüssigkeit (1),  $\alpha_{12}$  für die Adhäsion der Flüssigkeit (1) an der Wand (2). Schon dort bemerkte ich, dass man von einer Benetzung nur reden könne, wenn  $\alpha_{12} > \alpha_2$ , in welchem Falle sich der feste Körper mit einer Flüssigkeitsschicht überzieht, an der die Flüssigkeit selbst emporsteigt. Die Benetzung hört auf, sobald  $\alpha_{12} \leq \alpha_1$ , sobald also der Randwinkel endlich wird.

Taucht man ein gereinigtes trocknes Glasrohr in Wasser, so gelingt es meist, durch Heben und Senken des Rohres den Randwinkel zu variiren, ohne dass die Contactlinie ihre relative Lage im Glasrohr ändert. An derselben Stelle des Rohres kann man aber füglich nicht von einer

1) Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 9. 1870.

2) Volkmann, Wied. Ann. 16. p. 321. 1882. — Ich benutze diese Gelegenheit, zu bemerken, dass die p. 324 und 325 daselbst ausgeführte Zerlegung der Capillareconstanten der Trennungsfläche zweier sich nicht mischender Flüssigkeiten — wie mir Hr. Prof. W. Voigt mittheilt — bereits F. E. Neumann in seinen Seminaren gegeben hat.



verschiedenen Einwirkung der Wand auf die Flüssigkeit reden, durch welche der verschieden grosse Randwinkel bedingt würde. Die Ursache jener Erscheinung ist vielmehr in dem grossen Einfluss der Reibung der Flüssigkeit an der Wand zu suchen; die Reibung wird vermieden, wenn für vollständige Benetzbarkeit Sorge getragen wird; bei jeder Erschütterung schwingt dann die Contactlinie sammt dem ganzen Meniscus um die Gleichgewichtslage im Zustand der Ruhe.<sup>1)</sup>

In vielen seiner Abhandlungen gibt Quincke für den Randwinkel einer Reihe von Flüssigkeiten an Glas endliche Werthe an; in der letzten<sup>2)</sup> seiner Capillaritätsabhandlungen kommt er zu dem Schluss: „Der Randwinkel der freien Oberfläche von Wasser, Alkohol, wässerigen und alkoholischen Salzlösungen gegen reine Glasflächen scheint 0.“

Indem ich nun stets mit reinen gut benetzten Röhren, welche einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung gewesen waren, operirte, war ich vollkommen berechtigt, in allen Beobachtungen den Randwinkel  $\omega = 0$  zu setzen. In der Beobachtung der Steighöhe während  $\frac{1}{4}$  Stunde, sowie in der Constanz der Steighöhen derselben Flüssigkeit in demselben Rohre bei wiederholten Beobachtungen überhaupt hat man eine vollkommene Controle über die Benetzbarkeit des Rohres. Länger als zwanzig Minuten die Steighöhe zu beobachten, empfiehlt sich nicht, da sonst die Benetzbarkeit gefährdet wurde, welche, wenn sie einmal verloren ging, nicht ohne Mühe wieder herzustellen war. In diesem Falle wurden

1) Schon Gauss bemerkt in seinen „Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrü“ — Gauss' Werke 5. p. 75: Principium secundum (Constanz des Randwinkels) essentialiter pendet a perfecta limitis  $P$  (Contactlinie) mobilitate in superficie vasis. Und weiter unten: In vase, cujus parietes extra fluidum etiamnunc sunt siccae, fluidum a statu non aequilibrato proficiscens parietesque vasis siccas invadens jam ad quietem pervenire poterit, antequam angulus i valorem  $180^\circ$  attigit. Hinc simul elucet ratio, cur phaenomena capillaria fluidorum talium, quae mandefactioni non adversantur, in tubis siccis tantas irregularitates offerant, ascensumque saepissime longe minorem, quam in tubis jam humectatis, ubi consensum pulcherimum cum theoria semper aspicimus.

2) Quincke, Wied. Ann. 2. p. 193. 1877.



die Röhren durch heisse Schwefelsäure gereinigt, gewässert und in Alkohol gelegt; war die Benetzbarkeit nicht verloren gegangen, so wurden die Röhren am Ende der Beobachtungen einer Lösung gewässert und gleich in Alkohol gelegt. Die Röhren wurden darauf nicht erst getrocknet, sondern hinlänglich in destillirtem Wasser abgespült, um gleich darauf in die Salzlösung gebracht zu werden. Durch öfteres Herausheben und Eintauchen des Rohres in die Lösung wurde der Einfluss des Restes Wasser im Innern des Rohres unschädlich gemacht. Man konnte dann annehmen, dass der Concentrationsgrad der Salzlösung innerhalb und ausserhalb des Rohres derselbe sei. Die wiederholten Beobachtungen an derselben Lösung zeigen, dass diese Annahme erfüllt war.

Schon früher hatte ich bemerkt, dass es sich bei Capillaritätsbeobachtungen mit Wasser und wässerigen Lösungen empfiehlt, nicht mit luftfreien Flüssigkeiten zu operiren. Im Gegensatz zu früheren Beobachtern, die das Wasser durch Auskochen von Luft befreiten, habe ich dasselbe noch mehr atmosphärische Luft absorbiren lassen; nur dann war es möglich, die Steighöhe längere Zeit constant zu erhalten, im anderen Fall trat ein beständiges Sinken der Flüssigkeit ein. Der Grund hiervon ist in der Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die capillare Flüssigkeitsoberfläche im Innern des Rohres zu suchen. Diese Einwirkung ist offenbar am grössten bei der Berührung von atmosphärischer Luft mit luftfreiem Wasser, sie ist nahezu 0 bei Wasser, welches längere Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht ist (etwa durch Schütteln in einer Flasche oder durch Durchtreiben kleiner Luftbläschen mit Hülfe einer Blasvorrichtung), welches also bereits hinlänglich atmosphärische Luft absorbirt hat.

Allerdings kommt dadurch, dass luftfreies Wasser zu den Beobachtungen nicht verwendet werden durfte, eine gewisse Unbestimmtheit in das Beobachtungsmaterial. In wie weit die Capillaritätsconstante durch den Luftgehalt modificirt wird, bleibt noch eine offene Frage. In Anbetracht jedoch, dass der Luftgehalt des angewandten Wassers nur gering ist, und nach Analogie eines weiter unten für Salz-

lösungen gezogenen Resultates, dass geringe Beimengungen von Salz auch nur eine geringe Aenderung der Capillaritätsconstante des Wassers hervorbringen, glaube ich mich zu der Voraussetzung berechtigt, dass die Capillaritätsconstante des Wassers durch den thatsächlich geringen Luftgehalt nur unwesentlich geändert wird<sup>1)</sup>; vielleicht dass die des luftfreien Wassers etwas grösser ist — aus den Werthen der Steighöhe des luftfreien Wassers am Anfang der Beobachtung konnte ich keinen sicheren darauf bezüglichen Schluss ziehen. Jedenfalls würde die Untersuchung der Cohäsion der Salzlösungen im luftleeren Raum eine derartige Complication des Beobachtungsapparates mit sich gebracht haben, dass ich zunächst glaubte, darauf verzichten zu müssen.

Noch ist zu bemerken, dass Salzlösungen viel weniger Luft absorbiren, als reines Wasser. Mischte ich eine concentrirte Salzlösung mit lufterfülltem Wasser, so traten stets zahlreiche Luftbläschen aus. Zu den Salzlösungen, besonders den concentrirteren brauchte ich daher auch das Wasser meist nicht besonders vorzubereiten, es genügte das aus der Flasche entnommene Wasser.

Die Reibung der Flüssigkeit an der Wand war, wie schon gesagt, dadurch vermieden, dass für gute Benetzbarkeit gesorgt war; es erübrigt noch eine Bemerkung über innere Reibung hinzuzufügen. Ihr Einfluss kann, wie ich schon in meiner früheren Arbeit bemerkte, dadurch eliminirt werden, dass die Gleichgewichtslage der Steighöhe beobachtet wurde, wie sie durch Fallen und Steigen erreicht wird. In den damaligen Beobachtungen war die innere Reibung nur bei Klauenfett nachweisbar, schon bei Alkohol war sie es nicht mehr. Da der Reibungscoefficient von Wasser noch geringer ist, als von Alkohol, brauchte diese doppelte Beobachtungsmethode für Wasser und Salzlösungen von geringem Concentrationsgrad nicht angestellt zu werden. Auch bei concentrirteren Salzlösungen, die einen grösseren Reibungscoefficienten haben und theilweise ziemlich zäh sind, habe ich mich auf die Beobachtung der Steighöhe beim Fallen

---

1) Vergl. Kundt, Berl. Monatsb. 1880. p. 812.



beschränkt, da sonst die Benetzbarkeit zu sehr gefährdet wurde. Auch wäre durch Verdunstung der Salzgehalt an der inneren Röhrenwandung vergrößert und dadurch nur eine neue Fehlerquelle hineingekommen. Zudem zeigten auch schon die früheren Beobachtungen an dem ziemlich zähen Klauenfett, dass in  $\frac{1}{4}$  Stunde die Gleichgewichtslage der Steighöhe hinreichend genau erreicht wird.

Eine grössere Aufmerksamkeit als früher wurde den Temperatureinflüssen geschenkt. Die I. Reihe Beobachtungen, die im Sommer und Winter angestellt wurden, bezieht sich auf Temperaturen, wie sie gerade im Beobachtungsraum vorhanden waren; für die II. Reihe, die im Winter vorgenommen wurde, konnte eine constante Zimmertemperatur von  $15-16^{\circ}$  C. hergestellt werden. Sank die Temperatur der äusseren Flüssigkeit, in die das Capillarrohr eingetaucht war, auch etwas infolge der Verdunstung im Lauf der Beobachtungen, so war doch im wesentlichen die Steighöhe abhängig von der Temperatur der Flüssigkeit am Meniscus im Innern des Rohres, und diese fiel mit der Temperatur der umgebenden Luft zusammen.

Zur Bestimmung der wirklichen Cohäsion ( $\alpha = \frac{1}{2}a^2\sigma$ ), sowie des Concentrationsgrades der Salzlösungen war die Kenntniss des specifischen Gewichts der betreffenden Lösung nothwendig. Es wurde mit Hülfe eines Pyknometers bestimmt. Dasselbe fasste circa 25 ccm und war ähnlich den in grösserem Maassstabe zu meinen Bestimmungen des spec. Gewichts des Quecksilbers<sup>1)</sup> ausgeführten Pyknometern. Dasselbe wurde gefüllt der Temperatur ausgesetzt, bei welcher die Capillaritätsbeobachtungen stattfanden, bei der II. Reihe also  $15^{\circ}$  C. Mit Hülfe der Gerlach'schen Tabellen<sup>2)</sup> konnte dann zugleich der wasserfreie Salzgehalt der Lösung bestimmt werden. Dabei ist zu bemerken, dass in den Gerlach'schen Tabellen die spec. Gewichte auf Wasser von  $15^{\circ}$  C. als Einheit bezogen sind; zur Bestimmung der

1) Volkmann, Wied. Ann. 13. p. 209. 1881.

2) Gerlach, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie 8. p. 279 und Gerlach, spec. Gew. der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.



wirklichen Cohäsion wurden natürlich die spec. Gewichte auf Wasser von  $4^{\circ}$  als Einheit bezogen. In allen Fällen fand bei Beginn und am Ende der Beobachtung einer Lösung eine spec. Gewichtsbestimmung statt. Das zuletzt bestimmte spec. Gewicht ergab sich, sofern Verdunstung eingetreten war, stets etwas grösser, jedoch war der Unterschied zu klein, als dass er den Werth der Capillaritätsconstante modificirt hätte. Ich führe in den Tabellen nur den mittleren Werth an.

Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich auf das Beobachtungsmaterial über. In Bezug auf den Beobachtungsapparat, mit Hülfe dessen die Steighöhe beobachtet wurde, verweise ich auf meine frühere Arbeit.

Aus wiederholten Messungen ergab sich der mittlere Radius ( $r$ ) der drei Röhren an der markirten Stelle bis auf 0,001—0,002 mm genau;  $\delta$  bezeichnet die Differenz der beobachteten grössten und kleinsten Durchmesser:

I. $r = 1,103$ mm,	$\delta = 0,029$ mm,
II. $r = 0,7085$ mm,	$\delta = 0,057$ mm,
III. $r = 0,5092$ mm,	$\delta = 0,029$ mm.

Mit diesen mittleren Werthen der beobachteten Röhrenhalbmesser wurde für eine Reihe von ganzen Millimetern (als Steighöhen)  $a^2$  berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt, aus der dann mit Leichtigkeit für jede beliebige Steighöhe  $a^2$  durch Interpolation gefunden werden konnte.

Zur Feststellung der Steighöhe wurde meist  $\frac{1}{4}$  Stunde verwandt. Bei den weniger zähen Salzlösungen fand unter normalen Umständen nur in den ersten Minuten eine nicht bedeutende Aenderung der Steighöhe (sei es ein Fallen oder Steigen) statt, hervorgerufen durch den Ausgleich der Temperaturen des Meniscus und der umgebenden Luft; bei den mehr zähen Salzlösungen trat noch der Einfluss der inneren Reibung hinzu. Die letzten fünf bis zehn Minuten blieb die Steighöhe völlig ungeändert. Fand dieses normale Verhalten auch in der bei weitem grössten Anzahl angestellter Beobachtungen statt, so wird es doch nicht überflüssig sein, an

dem Beispiel zu zeigen, wie sich sofort störende Einflüsse erkennen geben:

Bei einer luftfreien Lösung von kohlensaurem Natron, spec. Gewicht 1,1665, (die Röhren waren in der Lösung ausgetrocknet) wurden bei einer Temperatur von  $15^{\circ}$  von fünf zu fünf Minuten folgende Steighöhen beobachtet:

	I	II	III
0'	11,26 mm	18,46 mm	25,75 mm
5'	11,12	17,94	25,46
10'	11,08	17,92	—
15'	11,04	17,90	—
20'	11,00	17,88	—

Man erkennt, es wird in zwanzig Minuten keine definitive Steighöhe erreicht, überdies sind die Aenderungen in den ersten fünf Minuten sehr bedeutend. Der Verlauf der Beobachtung ist also nicht normal — ich lasse dahingestellt, ob infolge mangelhafter Benetzbarkeit (darauf deuten die grossen Aenderungen in den ersten fünf Minuten) oder infolge der luftfreien Lösung.

Diesem Beispiel stelle ich gegenüber den normalen Verlauf einer Beobachtung der Steighöhe bei kohlensaurem Natron, spec. Gewicht 1,0290 Temperatur  $15^{\circ}$ .

	I	II	III
0'	13,07 mm	20,78 mm	28,90 mm
5'	13,03	20,73	28,92
10'	13,02	20,725	28,93
15'	13,02	20,725	28,95
20'	—	—	28,95

In diesem Beispiel wird eine definitive Steighöhe erreicht bei I und II durch Fallen, bei III durch Steigen. Beides wohl infolge von Temperatenausgleichen in entgegengesetztem Sinn.

Wie schon erwähnt, habe ich zwei Reihen von Beobachtungen angestellt. Die I bezieht sich auf verschiedene Temperaturen, selbst bei demselben Salz musste bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet werden. Aus diesem Grunde haben diese Beobachtungen nicht die Genauigkeit, wie die der II. Reihe. Die Salze waren nicht chemisch rein, sondern so, wie man sie im Handel bekommt. Die II. Reihe Beobachtungen wurde bei einer constanten Temperatur von  $15^{\circ}$  bis



16° C. angestellt; die Salze waren als chemisch ganz rein aus der chemischen Fabrik des Hrn. Dr. Th. Schuchardt, Görlitz, verschrieben.

Von fundamentaler Bedeutung für meine ganze Arbeit musste die Bestimmung der Capillaritätsconstanten des destillirten Wassers sein. Ich habe dieselbe daher auch wiederholentlich zu verschiedenen Zeiten bei verschiedenen Temperaturen ( $t$ ) bestimmt. Im Laufe der I. Beobachtungsreihe wurden folgende definitive Steighöhen in Millimetern beobachtet:

$t = 20^{\circ} \text{ C.}$			$t = 16^{\circ} \text{ C.}$		
I	II	III	I	II	III
13,20	20,98	29,29	13,25	21,14	29,51
13,16	20,90	29,29	13,27	21,12	29,47
13,18	20,94	29,29	13,26	21,13	29,49
$a^2 = 14,93$	15,01	15,00	$a^2 = 15,02$	15,14	15,10
$t = 19^{\circ} \text{ C.}$			$t = 14^{\circ} \text{ C.}$		
13,225	21,015	29,24	13,33	21,19	29,54
13,235	21,015	29,36	$a^2 = 15,09$	15,18	15,13
13,20	20,99	29,275			
13,215	21,015	—	$t = 12^{\circ} \text{ C.}$		
13,22	21,01	29,29	13,35	21,25	29,67
$a^2 = 14,97$	15,05	15,00	13,35	21,29	29,65
			13,35	21,27	29,66
			$a^2 = 15,12$	15,24	15,19

Im Laufe der II. Beobachtungsreihe:

$t = 15-16^{\circ} \text{ C.}$			$t = 14-15^{\circ} \text{ C.}$		
13,30	21,11	29,455	13,34	21,15	29,51
13,30	21,125	29,435	13,345	21,16	29,525
13,31	21,135	29,465	13,30	21,125	29,485
13,295	21,135	29,46	13,325	21,135	29,50
13,295	21,15	29,44	13,32	—	29,49
13,30	21,13	29,45	13,32	21,14	29,50
$a^2 = 15,06$	15,14	15,08	$a^2 = 15,08$	15,14	15,11

Es mag auf den ersten Blick auffallen, dass die Capillaritätsconstanten nicht regelmässig mit abnehmendem Radius zunehmen, wie es in meiner früheren Arbeit ersichtlich war. Ich erinnere aber daran, dass der innere Röhrenradius selbst nur bis auf 0,001—0,002 mm genau gemessen werden konnte. Aus den angeführten Beobachtungen am Wasser, wie aus allen folgenden an Salzlösungen geht hervor, dass in Bezug auf I der Radius von II zu gross, von III zu klein be-



stimmt ist. Die Wandschicht berechnet sich aus den Beobachtungen der II. Reihe zu 0,004 mm, jedoch ist dabei auf das in meiner ersten Arbeit p. 198 unten Bemerkte hinzuweisen. Es ist danach in dem Werthe 0,004 mm nicht allein die Dicke der Wandschicht, sondern auch der bei der Durchmesserbestimmung constant gemachte Fehler enthalten. Auf den numerisch erhaltenen Werth der Wandschicht ist der unsicheren Messung der Röhrenradien wegen kein Gewicht zu legen, derselbe dient nur zur Reduction der erhaltenen Werthe  $a^2$  auf die wirkliche Capillaritätsconstante. Letztere bezeichne ich von jetzt ab mit Quincke als spezifische Cohäsion, zum Unterschied von der wirklichen Cohäsion oder Oberflächenspannung  $\alpha = \frac{1}{2} a^2 \sigma$ , wo  $\sigma$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Im conventionellen Maasssystem haben  $a^2$  und  $\alpha$  die Dimension:  $a^2 = [\text{mm}^2]$ ,  $\alpha = [\text{mg mm}^{-1}]$ .

Die hypothetische Wandschicht von 0,004 mm ist aus den meisten Beobachtungen ersichtlich; wo sich vielleicht eine andere ergeben hätte, sah ich den Grund mehr in Fehlerquellen. Ich habe geglaubt, die Beobachtungen vergleichbarer untereinander zu erhalten, wenn ich allen dieselbe Wandschicht substituirte.

Es ergeben sich nun bei verschiedenen Temperaturen ( $t$ ) an destillirtem Wasser aus meinen Beobachtungen folgende Werthe der specifischen ( $a^2$ ) und der wirklichen Cohäsion ( $\alpha$ ).

I. Reihe			II. Reihe		
$t$	$a^2$ [mm <sup>2</sup> ]	$\alpha$ [ $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ ]	$t$	$a^2$ [mm <sup>2</sup> ]	$\alpha$ [ $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ ]
20°	14,90	7,44	—	—	—
19°	14,92	7,45	15—16	15,01	7,50
16°	15,00	7,49	14—15	15,03	7,51
14°	15,06	7,53	—	—	—
12°	15,10	7,55	—	—	—

Der Einfluss der Temperatur auf die Capillarität ist auch sonst Gegenstand der Untersuchung gewesen. Aus den Beobachtungen von Brunner<sup>1)</sup> an einem Rohr von mittlerem Radius 0,2927 mm und von Wolf<sup>2)</sup> an zwei Röhren

1) Brunner, Pogg. Ann. 70. p. 508. 1847.

2) Wolf, Pogg. Ann. 102. p. 574 u. 577. 1857.

( $r = 0,2946$  mm und  $0,3098$  mm) ergibt sich durch Interpolation  $a^2$  für:

$t$	Brunner	Wolf	
10	15,02	15,25	15,54
15	14,88	15,09	15,39
20	14,76	14,95	15,25
25	14,64	14,81	15,15

Hierher gehören ferner zwei Beobachtungen von Gay-Lussac:

$r = 0,6472$ mm	$t = 8,5^\circ$	$a^2 = 15,13$
$r = 0,9519$	$t = 11^\circ$	$a^2 = 15,03$

Die Aenderung von  $a^2$  mit der Temperatur, wie sie sich aus diesen Beobachtungen ergibt, stimmt mit meinen Beobachtungen überein, die Abweichungen der Werthe  $a^2$  bei denselben Temperaturen untereinander deuten auf die Unsicherheit der Bestimmung des Durchmessers, welche bei der Kleinheit derselben die Werthe  $a^2$  so bedeutend beeinflusst.

Bei der fundamentalen Bedeutung der Cohäsion des destillirten Wassers war es von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob geringe Verunreinigungen dieselbe erheblich modificiren konnten. Quincke bemerkt p. 564 seiner Abhandlung:

„Geringe, auf andere Weise nicht wahrnehmbare Verunreinigungen verkleinern die Capillaritätsconstante  $\alpha$  der freien Flüssigkeitsoberfläche bedeutend.“

„Ein geringer Zusatz von Kupfervitriollösung drückte die Constante des reinen Wassers herab.“

„Es scheinen sich bei längerem Stehen organische Substanzen zu bilden, welche die Capillarconstante der frisch gebildeten Oberfläche zu klein erscheinen lassen.“

Und p. 565 in der Anmerkung:

„Es finden sich bei reinem Alkohol, wie bei reinem Wasser kleine Unterschiede der Cohäsion, von denen es sich nicht feststellen lässt, ob sie durch Spuren einer fremden Substanz herbeigeführt werden, oder ob dieselbe Flüssigkeit verschiedene Cohäsion zeigen kann. Ich neige zu der letzteren Ansicht hin, da auch dasselbe Metall (als harter oder weicher Draht) verschiedene Elasticität besitzt.“

Ich habe bei meinen Beobachtungen diese Bemerkungen nicht bestätigt gefunden und habe auch eigens darauf hin

Untersuchungen angestellt: In einer Flasche bewahrte ich ein Jahr lang destillirtes Wasser auf, ohne weiter daran zu rühren. Die bei der II. Beobachtungsreihe für die Temperaturen  $15-16^{\circ}$  zu vorletzt mitgetheilten Steighöhen:

13,295      21,135      29,46

wurden damit erhalten. Sie reihen sich, wie man sieht, vollständig in die anderen Beobachtungen ein.

Ich löste ferner in Wasser eine geringe Spur Kupfervitriol. Die Lösung hatte bereits einen Stich ins Bläuliche, das spec. Gewicht derselben betrug auf Wasser von  $15^{\circ}$  als Einheit bezogen 1,0007. Es wurden bei  $15^{\circ}$  die Steighöhen beobachtet:

13,28      21,145      29,445  
13,305      21,11      29,445  
 $\sigma^2 = 15,05$       15,14      15,08

Eine Aenderung der Capillaritätsconstante ist noch nicht zu erkennen.

Mangelnde Benetzbarkeit wird in den von Quincke angeführten Fällen der Grund zur scheinbaren Verkleinerung der Capillaritätsconstante gewesen sein.

Ich bezeichne in den nun folgenden Tabellen, welche das gesammte Beobachtungsmaterial wiedergeben, mit  $\sigma_t$  das specifische Gewicht der Lösung von der Temperatur  $t$  bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit, mit  $S$  den nach den Gerlach'schen Tabellen daraus berechneten Salzgehalt, d. h. die Gewichtstheile wasserfreien Salzes, die in 100 Theilen Wasser gelöst sind, mit  $\sigma$  das specifische Gewicht der Lösung bei der Beobachtungstemperatur bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$  C. als Einheit. In drei Verticalreihen gebe ich die Steighöhen der drei Röhren in Millimetern.

#### I. Beobachtungsreihe.

Chlornatrium. Temp. ca.  $20^{\circ}$  C.

$\sigma_{15} = 1,1964$	$S = 34,19$	$\sigma = 1,1932$	$\sigma_{15} = 1,1626$	$S = 27,29$	$\sigma = 1,1596$
12,42	19,84	27,72	12,51	19,92	27,67
12,46	19,80	27,62	12,47	19,93	27,79
12,44	19,82	27,67	12,46	19,91	27,73
$\sigma^2 = 14,11$	14,21	14,18	12,48	19,92	27,73
			$\sigma^2 = 14,16$	14,28	14,21



$\sigma_{15} = 1,1105$	$S = 16,82$	$\sigma = 1,1074$	$\sigma_{15} = 1,0743$	$S = 11,25$	$\sigma = 1,0720$
12,60	20,10	—	12,76	20,31	28,40
12,62	20,11	27,92	12,79	20,29	28,33
12,62	20,04	—	12,75	20,29	28,42
12,56	20,14	—	12,79	20,32	28,29
<u>12,60</u>	<u>20,10</u>	<u>27,92</u>	<u>12,77</u>	<u>20,30</u>	<u>28,36</u>
$\alpha^2 = 14,29$	14,41	14,30	$\alpha^2 = 14,48$	14,55	14,53
	$\sigma_{15} = 1,0381$	$S = 5,54$		$\sigma = 1,0360$	
	13,04	20,70		28,86	
	13,00	20,67		28,79	
	13,01	20,65		28,83	
	13,02	20,67		28,82	
	13,02	20,67		28,83	
	$\alpha^2 = 14,75$	14,81		14,77	

## Chlorammonium. Temp. ca. 16° C.

$\sigma_{15} = 1,0770$	$S = 35,94$	$\sigma = 1,0758$	$\sigma_{15} = 1,0546$	$S = 22,42$	$\sigma = 1,0535$
13,60	21,63	30,16	13,50	21,45	29,92
13,64	21,62	30,11	13,49	21,42	29,86
13,64	21,64	30,21	13,48	21,35	29,86
13,61	21,68	30,24	13,46	21,38	29,88
<u>13,62</u>	<u>21,64</u>	<u>30,18</u>	<u>13,48</u>	<u>21,40</u>	<u>29,88</u>
$\alpha^2 = 15,41$	15,50	15,43	$\alpha^2 = 15,26$	15,33	15,30
	$\sigma_{15} = 1,0298$	$S = 10,71$		$\sigma = 1,0281$	
	13,35	21,20		29,56	
	13,33	21,17		29,50	
	13,29	21,16		29,46	
	13,30	21,18		29,50	
	13,32	21,18		29,50	
	$\alpha^2 = 15,05$	15,17		15,11	

## Chlorcalcium. Temp. ca. 19° C.

Bei den sehr zähen beiden ersten Lösungen gelang es für Rohr I nicht, eine definitive Steighöhe zu erhalten.

$\sigma_{15} = 1,3554$	$S = 56,19$	$\sigma = 1,3511$	$\sigma_{15} = 1,2816$	$S = 41,69$	$\sigma = 1,2773$
—	19,38	27,07	—	19,47	27,17
—	19,31	27,05	—	19,45	27,14
—	19,37	27,10	—	19,46	27,17
—	—	27,06	—	—	27,16
—	19,35	27,07	—	19,46	27,16
$\alpha^2 =$ —	13,88	13,87	$\alpha^2 =$ —	13,95	13,92
$\sigma_{15} = 1,1820$	$S = 24,98$	$\sigma = 1,1789$	$\sigma_{15} = 1,0995$	$S = 12,80$	$\sigma = 1,0971$
12,32	19,63	27,28	12,60	20,02	27,99
12,30	19,62	27,36	12,60	20,02	27,94
12,31	19,64	27,46	12,58	20,02	28,01
12,32	19,64	27,41	12,59	20,01	27,91
<u>12,31</u>	<u>19,63</u>	<u>27,38</u>	<u>12,59</u>	<u>20,02</u>	<u>27,96</u>
$\alpha^2 = 13,97$	14,07	14,03	$\alpha^2 = 14,28$	14,35	14,32

$\sigma_{15} = 1,0562$	$S = 7,00$	$\sigma = 1,0540$	$\sigma_{15} = 1,0200$	$S = 2,41$	$\sigma = 1,0179$
12,75	20,33	28,37	13,07	20,80	28,98
12,76	20,34	28,39	13,04	20,77	28,94
12,78	20,32	—	13,01	20,74	28,96
12,76	20,33	28,38	13,04	20,77	28,96
$\alpha^2 = 14,47$	14,57	14,54	$\alpha^2 = 14,78$	14,88	14,83

## Salzsäure. Temp. ca. 20° C.

Die Beobachtungen mit Salzsäure mussten der Dämpfe wegen beschleunigt werden. In vielen Fällen ist daher vielleicht die definitive Steighöhe nicht erreicht.

$\sigma_{20} = 1,1209$	$\sigma = 1,1190$	$\sigma_{19} = 1,0903$	$\sigma = 1,0887$		
11,39	18,18	25,34	11,85	18,89	26,43
11,33	18,18	25,33	11,82	18,89	26,36
11,34	18,16	25,33	11,85	18,92	26,35
11,30	18,15	25,36	—	18,87	26,24
11,34	18,17	25,34	11,84	18,89	26,35
$\alpha^2 = 12,90$	13,04	12,99	$\alpha^2 = 13,45$	13,55	13,50
$\sigma_{20} = 1,0643$	$\sigma = 1,0625$	$\sigma_{20} = 1,0260$	$\sigma = 1,0242$		
12,19	—	27,18	12,72	20,32	28,45
12,21	—	27,10	12,72	20,26	28,35
12,21	19,47	27,16	12,73	20,29	28,29
12,20	19,47	27,15	12,72	20,29	28,32
$\alpha^2 = 13,85$	13,96	13,91	$\alpha^2 = 14,42$	14,54	14,52

## Chlorbarium. Temp. ca. 21° C.

$\sigma_{15} = 1,2597$	$S = 31,88$	$\sigma = 1,2561$	$\sigma_{15} = 1,1987$	$S = 24,01$	$\sigma = 1,1951$
11,08	17,71	24,77	11,49	18,36	25,56
11,06	17,72	24,74	11,48	18,32	25,54
11,04	17,73	24,76	11,48	18,34	25,60
11,09	17,72	24,73	11,50	—	25,71
11,07	17,72	24,75	11,49	18,34	25,60
$\alpha^2 = 12,60$	12,72	12,69	$\alpha^2 = 13,06$	13,16	13,12
$\sigma_{15} = 1,1218$	$S = 14,29$	$\sigma = 1,1190$	$\sigma_{15} = 1,0570$	$S = 6,53$	$\sigma = 1,0544$
12,12	19,30	26,91	12,55	20,05	27,92
12,07	19,26	26,94	12,53	20,04	28,02
12,09	19,25	27,15	12,58	20,09	28,00
12,07	—	26,86	12,62	20,06	27,93
12,09	19,27	26,96	12,57	20,06	27,97
$\alpha^2 = 13,73$	13,82	13,81	$\alpha^2 = 14,26$	14,38	14,33

## Salpetersaures Natron. Temp. ca. 12° C.

$\sigma_{19,2} = 1,2991$	$S = 62,16$	$\sigma = 1,3022$	$\sigma_{20,2} = 1,2277$	$S = 43,77$	$\sigma = 1,2301$
11,04	17,58	24,82	11,47	18,34	25,69
11,12	17,60	24,82	11,48	18,41	25,55
11,06	—	—	11,53	18,41	25,49
11,06	—	—	11,54	—	25,67
11,07	17,59	24,82	11,50	18,39	25,60
$\alpha^2 = 12,60$	12,63	12,72	$\alpha^2 = 13,08$	13,19	13,12

$\sigma_{10.5} = 1,1296$	$S = 20,18$	$\sigma = 1,1311$
12,28	19,47	27,11
12,25	19,55	27,28
12,22	19,49	27,20
12,24	19,50	27,17
12,25	19,50	27,19
$a^2 = 13,90$	13,98	13,93

## Salpetersaures Kali. Temp. ca. 14° C.

$\sigma_{15} = 1,1265$	$S = 22,97$	$\sigma = 1,1263$	$\sigma_{15} = 1,0905$	$S = 15,82$	$\sigma = 1,0900$
12,15	19,33	27,04	12,45	19,79	27,67
12,14	19,29	26,97	12,45	19,80	27,61
12,16	19,33	26,95	12,39	19,77	27,62
—	19,29	26,96	12,43	—	27,54
—	19,33	—	12,43	19,79	27,61
$a^2 = 12,15$	19,31	26,98	$a^2 = 14,10$	14,19	14,14

$\sigma_{15} = 1,0473$	$S = 7,88$	$\sigma = 1,0466$
12,84	20,45	28,55
12,87	20,45	28,58
12,88	20,47	28,57
12,88	20,46	28,59
12,87	20,46	28,57
$a^2 = 14,59$	14,66	14,63

## Englische Schwefelsäure. Temp. ca. 15° C.

Die Anziehung des Wassergehaltes der Luft war bei den ersten Lösungen störend.

$\sigma_{15} = 1,8293$	$\sigma = 1,8278$	$\sigma_{15} = 1,6670$	$\sigma = 1,6657$		
5,76	9,43	—	—		
5,87	9,43	—	—		
5,82	—	—	—		
5,82	9,43	—	—		
$a^2 = 6,80$	6,78	$a^2 = 8,47$	—		
$\sigma_{15} = 1,4463$	$\sigma = 1,4453$	$\sigma_{15} = 1,2642$	$\sigma = 1,2636$		
9,44	15,13	21,11	10,82	17,37	24,37
9,46	15,14	21,21	10,89	17,35	24,30
9,47	15,19	21,19	10,89	17,34	24,31
9,48	15,21	21,22	10,90	17,34	24,32
9,46	15,17	21,18	10,87	17,35	24,32
$a^2 = 10,82$	10,91	10,87	$a^2 = 12,38$	12,46	12,47

## II. Beobachtungsreihe.

## Kohlensaures Natron. Temp. 14—15° C.

$\sigma_{15} = 1,1338$	$S = 14,39$	$\sigma = 1,1329$	$\sigma_{15} = 1,0612$	$S = 6,19$	$\sigma = 1,0605$
12,135	19,33	27,05	12,75	20,27	28,34
12,125	19,27	27,05	12,725	20,265	28,24
—	19,31	—	12,71	20,215	—
12,13	19,30	27,05	12,73	20,25	28,29
$a^2 = 13,77$	13,84	13,86	$a^2 = 14,43$	14,51	14,49



$$\sigma_{15} = 1,0290 \quad S = 2,84 \quad \sigma = 1,0283$$

13,02	20,725	28,95
13,04	20,715	28,94
13,00	20,725	28,96
13,02	20,72	28,95

$$a^2 = 14,75 \quad 14,85 \quad 14,83$$

## Kohlensaures Kali. Temp. 15° C.

Es wurden die Beobachtungen mit zwei Lösungen vom specifischen Gewicht  $\sigma_{15} = 1,5582$  und 1,4613 begonnen. Die Lösungen waren sehr zäh, und gelang es nicht, innerhalb einiger Stunden eine definitive Steighöhe zu erhalten.

$$\sigma_{15} = 1,3585 \quad S = 53,76 \quad \sigma = 1,3575 \quad \sigma_{15} = 1,2684 \quad S = 37,07 \quad \sigma = 1,2674$$

11,52	18,49	25,855
11,57	18,43	25,72
11,565	18,395	25,825
11,615	—	—
11,57	18,44	25,80

$$a^2 = 13,15 \quad 13,23 \quad 13,22$$

11,58	—	—
11,68	18,62	—
11,60	18,52	25,76
11,675	—	25,81
11,57	—	26,07
11,595	—	26,01

$$a^2 = 13,20 \quad 13,32 \quad 13,28$$

$$\sigma_{15} = 1,1585 \quad S = 19,96 \quad \sigma = 1,1576 \quad \sigma_{15} = 1,0825 \quad S = 9,77 \quad \sigma = 1,0816$$

12,125	19,285	26,945
12,075	19,355	26,92
12,135	19,295	26,885
—	19,325	26,92
12,11	19,315	26,92

$$a^2 = 13,75 \quad 13,84 \quad 13,79$$

12,585	20,145	28,03
12,615	20,12	27,93
12,62	20,13	28,06
12,66	—	28,06
12,62	20,13	28,02

$$a^2 = 14,31 \quad 14,43 \quad 14,35$$

$$\sigma_{15} = 1,0408 \quad S = 4,69 \quad \sigma = 1,0400$$

12,93	20,585	28,71
12,855	20,51	28,635
12,94	20,605	28,695
12,91	20,465	28,76
12,92	20,54	28,70

$$a^2 = 14,64 \quad 14,72 \quad 14,70$$

## Schwefelsaures Zinkoxyd. Temp. 15° C.

$$\sigma_{15} = 1,3992 \quad \sigma = 1,3981 \quad \sigma_{15} = 1,2840 \quad \sigma = 1,2830$$

10,22	16,41	22,955
10,275	16,41	22,965
10,29	16,41	22,99
10,26	16,41	22,97

$$a^2 = 11,71 \quad 11,79 \quad 11,78$$

10,825	17,26	24,125
10,81	17,27	24,125
10,82	17,275	24,195
10,82	17,27	24,15

$$a^2 = 12,32 \quad 12,40 \quad 12,38$$

$\sigma_{15} = 1,1803$	$\sigma = 1,1798$		$\sigma_{15} = 1,1040$	$\sigma = 1,1031$	
11,53	18,38	25,75	12,215	19,435	27,18
11,57	18,405	25,74	12,195	19,45	27,195
11,52	18,36	25,755	12,155	19,43	27,10
11,54	18,38	25,75	12,19	19,44	27,16
$\alpha^2 = 13,12$	13,19	13,20	$\alpha^2 = 13,84$	13,94	13,92
	$\sigma_{15} = 1,0408$		$\sigma = 1,0400$		
	12,875	20,425	28,50		
	12,865	20,46	28,59		
	12,85	20,47	28,55		
	12,86	20,45	28,55		
$\alpha^2 = 14,58$		14,65	14,62		

## Schwefelsaures Kupferoxyd. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,1784$	$\sigma = 1,1775$		$\sigma_{15} = 1,1198$	$\sigma = 1,1189$	
11,495	18,395	25,70	12,075	19,175	26,78
11,535	18,42	25,73	12,055	19,16	26,77
11,535	18,415	25,67	12,045	19,17	26,76
11,52	18,41	25,70	12,06	19,17	26,77
$\alpha^2 = 13,10$	13,21	13,17	$\alpha^2 = 13,69$	13,75	13,72
$\sigma_{15} = 1,0619$	$\sigma = 1,0611$		$\sigma_{15} = 1,0284$	$\sigma = 1,0276$	
12,615	20,09	28,03	13,015	20,65	28,86
12,635	20,12	27,97	13,015	20,675	28,825
12,63	20,09	28,07	13,025	20,69	28,84
12,63	20,10	28,02	13,02	20,67	28,84
$\alpha^2 = 14,32$	14,41	14,35	$\alpha^2 = 14,75$	14,81	14,77

## Schwefelsaures Kali. Temp. 15—16°.

$\sigma_{15} = 1,0752$	$S = 9,91$	$\sigma = 1,0744$	$\sigma_{15} = 1,0368$	$S = 4,70$	$\sigma = 1,0360$
12,59	20,01	27,90	12,98	20,62	28,76
12,59	20,03	27,96	12,96	20,61	28,78
12,60	20,01	27,99	12,99	20,63	28,77
12,59	20,02	27,95	12,98	20,62	28,78
$\alpha^2 = 14,28$	14,35	14,32	$\alpha^2 = 14,70$	14,77	14,74

## Schwefelsaures Natron. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,1127$	$S = 13,66$	$\sigma = 1,1119$	$\sigma_{15} = 1,0790$	$S = 9,35$	$\sigma = 1,0781$
12,32	19,61	27,35	12,58	20,02	28,00
12,34	19,61	27,37	12,60	20,02	27,98
12,34	19,66	27,38	12,59	20,05	27,96
12,33	19,63	27,37	12,59	20,03	27,98
$\alpha^2 = 13,99$	14,07	14,02	$\alpha^2 = 14,28$	14,36	14,33
	$\sigma_{15} = 1,0337$	$S = 3,83$	$\sigma = 1,0329$		
	12,99	20,65	28,78		
	13,00	20,67	28,80		
	13,01	20,66	28,79		
	13,00	20,66	28,79		
$\alpha^2 = 14,73$		14,80	14,75		

## Schwefelsaure Magnesia. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,2754$	$S = 32,01$	$\sigma = 1,2744$	$\sigma_{15} = 1,1506$	$S = 16,26$	$\sigma = 1,1497$
11,26	18,00	25,11	11,95	18,97	26,61
11,26	18,01	25,15	11,94	18,97	26,54
11,28	17,98	25,18	11,94	19,02	26,57
—	—	25,15	—	19,00	26,56
<u>11,27</u>	<u>18,00</u>	<u>25,15</u>	<u>11,94</u>	<u>18,99</u>	<u>26,57</u>
$a^2 = 12,82$	12,92	12,89	$a^2 = 13,56$	13,62	13,62
	$\sigma_{15} = 1,0688$	$S = 7,08$		$\sigma = 1,0680$	
	12,64	20,09		28,05	
	12,62	20,12		28,06	
	12,65	20,12		28,04	
	<u>12,64</u>	<u>20,11</u>		<u>28,05</u>	
$a^2 = 14,33$		14,41		14,37	

## Salpetersaures Kali. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,1356$	$S = 24,91$	$\sigma = 1,1347$	$\sigma_{15} = 1,0793$	$S = 13,67$	$\sigma = 1,0784$
12,02	19,18	26,72	12,47	19,895	27,73
12,06	19,18	26,73	12,48	19,895	27,72
12,05	19,16	26,71	12,48	19,905	27,72
12,04	19,17	26,71	12,48	19,90	27,72
$a^2 = 13,67$	13,75	13,69	$a^2 = 14,16$	14,26	14,20
	$\sigma_{15} = 1,0419$	$S = 6,96$		$\sigma = 1,0411$	
	12,91	20,55		28,62	
	12,93	20,54		28,60	
	12,89	20,51		28,60	
	—	20,51		—	
	<u>12,91</u>	<u>20,53</u>		<u>28,61</u>	
$a^2 = 14,63$		14,71		14,66	

## Salpetersaures Natron. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{20,2} = 1,3608$	$S = 80,18$	$\sigma = 1,3623$	$\sigma_{20,2} = 1,2327$	$S = 44,98$	$\sigma = 1,2338$
10,88	17,375	24,28	11,465	18,305	25,58
10,895	17,37	24,30	11,435	18,31	25,58
10,895	17,36	24,265	11,455	18,35	25,58
<u>10,89</u>	<u>17,37</u>	<u>24,28</u>	<u>11,45</u>	<u>18,32</u>	<u>25,58</u>
$a^2 = 12,40$	12,47	12,45	$a^2 = 13,02$	13,14	13,11
$\sigma_{20,2} = 1,1062$	$S = 18,17$	$\sigma = 1,1067$	$\sigma_{20,2} = 1,0492$	$S = 7,93$	$\sigma = 1,0490$
12,38	19,705	27,51	12,855	20,45	28,515
12,38	19,71	27,49	12,85	20,455	28,525
12,38	19,71	27,475	12,85	20,47	28,52
<u>12,38</u>	<u>19,71</u>	<u>27,49</u>	<u>12,85</u>	<u>20,46</u>	<u>28,52</u>
$a^2 = 14,05$	14,13	14,08	$a^2 = 14,57$	14,66	14,61
24*					



## Chlorcalcium. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,3440$	$S = 53,76$	$\sigma = 1,3430$	$\sigma_{15} = 1,2279$	$S = 32,34$	$\sigma = 1,2269$
12,215	19,43	27,26	12,325	19,65	27,435
12,23	19,40	27,23	12,35	19,65	27,425
12,215	19,395	27,255	12,34	19,645	27,425
—	—	27,26	12,34	19,65	27,43
12,22	19,41	27,25	$a^2 = 14,00$	14,09	14,05
$a^2 = 13,87$	13,92	13,96			
$\sigma_{15} = 1,1145$	$S = 14,87$	$\sigma = 1,1136$	$\sigma_{15} = 1,0560$	$S = 6,96$	$\sigma = 1,0552$
12,62	20,10	27,985	12,935	20,55	28,615
12,635	20,08	28,02	12,93	20,575	28,655
12,635	20,105	28,015	12,93	20,545	28,67
12,635	—	28,02	—	20,565	28,655
12,63	20,10	28,01	12,93	20,56	28,65
$a^2 = 14,32$	14,41	14,35	$a^2 = 14,65$	14,73	14,68

## Chlorammonium. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,0758$	$S = 35,14$	$\sigma = 1,0750$	$\sigma_{15} = 1,0396$	$S = 14,98$	$\sigma = 1,0388$
13,575	21,645	30,135	13,42	21,295	29,715
13,57	21,64	30,17	13,40	21,325	29,72
13,56	21,63	30,17	13,415	21,335	29,72
13,57	21,64	30,16	13,41	21,32	29,72
$a^2 = 15,36$	15,50	15,44	$a^2 = 15,18$	15,27	15,22

## Chlornatrium. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,1997$	$S = 34,87$	$\sigma = 1,1987$	$\sigma_{15} = 1,1163$	$S = 18,51$	$\sigma = 1,1154$
12,53	19,905	27,645	12,695	20,19	28,17
12,52	19,93	27,65	12,705	20,19	28,16
12,515	19,90	27,655	12,73	20,225	28,15
12,52	19,91	27,65	12,72	20,24	—
$a^2 = 14,20$	14,27	14,17	12,71	20,21	28,16
			$a^2 = 14,41$	14,48	14,43

$\sigma_{15} = 1,0471$	$S = 6,91$	$\sigma = 1,0463$
13,01	20,685	28,86
13,03	20,675	28,88
13,01	20,715	—
13,03	20,685	—
13,02	20,69	28,87
$a^2 = 14,75$	14,82	14,79

## Chlorkalium. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,1705$	$S = 32,73$	$\sigma = 1,1696$	$\sigma_{15} = 1,1020$	$S = 17,99$	$\sigma = 1,1011$
12,285	19,53	27,235	12,625	20,03	27,99
12,285	19,54	27,215	12,615	20,075	27,965
12,275	19,52	27,215	12,615	20,05	27,98
12,28	19,53	27,22	—	20,05	—
$a^2 = 13,94$	14,00	13,95	12,62	20,05	27,98
			$a^2 = 14,31$	14,37	14,33

$\sigma_{15} = 1,0472$	$S = 7,75$	$\sigma = 1,0463$
12,99	20,625	28,73
13,015	20,62	28,71
13,00	20,645	28,78
<u>13,00</u>	<u>20,63</u>	<u>28,74</u>
$a^2 = 14,73$	14,78	14,72

## Chlorbarium. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,2830$	$S = 35,13$	$\sigma = 1,2820$	$\sigma_{15} = 1,1831$	$S = 21,95$	$\sigma = 1,1822$
11,025	17,57	24,545	11,69	18,615	25,975
11,01	17,585	24,53	11,70	18,61	25,97
11,025	17,565	24,52	11,70	18,605	25,97
11,02	17,575	24,53	11,70	18,61	25,97
$a^2 = 12,55$	12,62	12,58	$a^2 = 13,29$	13,35	13,31
$\sigma_{15} = 1,0955$	$S = 11,16$	$\sigma = 1,0947$	$\sigma_{15} = 1,0505$	$S = 5,80$	$\sigma = 1,0497$
12,41	19,745	27,49	12,82	20,37	28,415
12,405	19,75	27,505	12,835	20,39	28,44
12,415	19,725	27,505	12,83	20,38	28,45
—	19,745	—	12,83	20,38	28,435
<u>12,41</u>	<u>19,74</u>	<u>27,50</u>	$a^2 = 14,54$	14,605	14,57
$a^2 = 14,08$	14,15	14,09			

## Chlorstrontium. Temp. 15—16° C.

$\sigma_{15} = 1,3124$	$S = 41,35$	$\sigma = 1,3114$	$\sigma_{15} = 1,2292$	$S = 29,13$	$\sigma = 1,2282$
11,28	18,00	25,13	11,66	18,515	25,875
11,31	17,965	25,13	11,665	18,575	25,89
11,325	17,97	25,18	11,625	18,54	25,875
11,285	18,025	25,15	—	18,55	—
<u>11,30</u>	<u>17,99</u>	<u>25,15</u>	11,65	18,545	25,88
$a^2 = 12,85$	12,91	12,89	$a^2 = 13,24$	13,30	13,26
$\sigma_{15} = 1,1213$	$S = 14,67$	$\sigma = 1,1204$	$\sigma_{15} = 1,0575$	$S = 6,70$	$\sigma = 1,0567$
12,295	19,545	27,255	12,79	20,335	28,36
12,30	19,56	27,28	12,775	20,34	28,36
12,28	19,57	27,265	12,80	20,35	28,335
<u>12,29</u>	<u>19,56</u>	<u>27,27</u>	—	—	28,35
$a^2 = 13,95$	14,02	13,97	12,79	20,34	28,35
			$a^2 = 14,50$	14,58	14,52

## Chlormagnesium. Temp. 15—16° C.

Die erste Lösung ( $\sigma_{15} = 1,2348$ ) machte ihrer Zähigkeit wegen wieder Schwierigkeiten. Die angeführten Werthe sind daher nicht ganz sicher.

$\sigma_{15} = 1,2348$	$S = 34,60$	$\sigma = 1,2338$	$\sigma_{15} = 1,1703$	$S = 23,76$	$\sigma = 1,1694$
12,645	20,085	28,16	12,635	20,10	28,075
12,645	—	28,175	12,635	20,11	28,065
—	—	28,18	12,625	20,16	28,07
<u>12,645</u>	<u>20,085</u>	<u>28,17</u>	—	20,085	—
$a^2 = 14,34$	14,40	14,43	12,63	20,115	28,07
			$a^2 = 14,32$	14,42	14,38

$\sigma_{15} = 1,0848$	$S = 10,95$	$\sigma = 1,0840$	$\sigma_{15} = 1,0370$	$S = 4,59$	$\sigma = 1,0362$
12,835	20,425	28,46	13,075	20,765	28,96
12,835	20,425	28,475	13,09	20,78	28,96
12,82	20,41	28,475	13,09	20,77	28,955
12,83	20,42	28,47	13,08	—	—
$\alpha^2 = 14,54$	14,63	14,58	13,085	20,77	28,96
			$\alpha^2 = 14,82$	14,88	14,83

## Kohlensaures Kali. Temp. 15—16° C.

Es wurden an diesem Salz die Beobachtungen wiederholt, um zu sehen, ob sich bei den concentrirteren Lösungen nicht doch eine definitive Steighöhe mit einiger Sicherheit erreichen liesse. Meine Bemühungen waren vergeblich.

$\sigma_{15} = 1,4156$	$S = 65,95$	$\sigma = 1,4145$			
11,55	18,50	25,70			
$\alpha^2 = 13,13$	13,27	13,17 (?)			
$\sigma_{15} = 1,3265$	$S = 47,49$	$\sigma = 1,3254$	$\sigma_{15} = 1,2324$	$S = 31,13$	$\sigma = 1,2314$
11,535	18,39	25,66	11,765	18,69	—
11,53	18,41	25,64	11,765	18,73	—
11,525	18,43	25,65	11,76	18,71	—
11,53	18,41	25,65	11,75	18,70	—
$\alpha^2 = 13,11$	13,21	13,15	11,76	18,71	—
			$\alpha^2 = 13,36$	13,42	—
$\sigma_{15} = 1,1236$	$S = 15,12$	$\sigma = 1,1227$	$\sigma_{15} = 1,0570$	$S = 6,61$	$\sigma = 1,0562$
12,325	19,55	27,325	12,90	20,27	28,315
12,305	19,60	27,315	12,765	20,305	28,36
12,305	19,585	27,325	12,78	20,29	28,38
—	19,585	—	12,785	—	28,34
12,31	19,58	27,32	12,78	20,29	28,35
$\alpha^2 = 13,97$	14,04	14,00	$\alpha^2 = 14,49$	14,54	14,52

Ich stelle nun die unter der Annahme einer Wand-schicht von 0,004 mm berechnete specifische und wirkliche Cohäsion für die verschiedenen Salzlösungen zusammen. Ich nehme gleich auf in die Tabelle die Anzahl  $y$  von Salzäquivalenten, die mit 100 Äquivalenten Wasser in der Salzlösung verbunden waren.

## I. Beobachtungsreihe.

	Aequ.	$S$	$y$	$\sigma$	$\alpha^2$ [mm <sup>2</sup> ]	$\alpha$ $\left[ \frac{\text{mg}}{\text{mm}} \right]$
2NaCl	117	34,19	5,262	1,1932	14,09	8,41
20° C.		27,29	4,200	1,1596	14,14	8,20
		16,82	2,588	1,1074	14,25	7,89
		11,25	1,732	1,0720	14,44	7,74
		5,54	0,853	1,0360	14,70	7,61



	Aequ.	S	y	$\sigma$	$\alpha^2$ [mm <sup>2</sup> ]	$\alpha$ [ $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ ]
Cl	107	35,94	6,044	1,0758	15,36	8,26
° C.		22,42	3,770	1,0535	15,21	8,01
		10,71	1,802	1,0231	15,04	7,73
Cl <sub>2</sub>	111	56,19	9,113	1,3511	13,78	9,31
° C.		41,69	6,761	1,2773	13,84	8,84
		24,98	4,052	1,1789	13,94	8,22
		12,80	2,077	1,0971	14,24	7,81
		7,00	1,135	1,0540	14,44	7,61
		2,41	0,392	1,0179	14,75	7,51
Cl <sub>2</sub>	208	31,88	2,759	1,2561	12,60	7,91
° C.		24,01	2,078	1,1951	13,04	7,79
		14,29	1,237	1,1190	13,71	7,67
		6,53	0,565	1,0544	14,24	7,51
NO <sub>3</sub>	170	62,16	6,583	1,3022	12,58	8,19
° C.		43,77	4,635	1,2301	13,05	8,03
		20,18	2,137	1,1311	13,86	7,84
NO <sub>3</sub>	202	22,97	2,044	1,1263	13,75	7,74
° C.		15,82	1,408	1,0900	14,06	7,66
		7,88	0,701	1,0466	14,55	7,61
Schwefelsäure	—	—	—	1,8278	6,76	6,18 (?)
° C.		—	—	1,6657	8,44	7,03 (?)
		—	—	1,4453	10,81	7,81
		—	—	1,2636	12,37	7,815
Essigsäure	—	—	—	1,1190	12,90	7,22
° C.		—	—	1,0887	13,42	7,305
		—	—	1,0625	13,83	7,35
		—	—	1,0242	14,41	7,38

## II. Beobachtungsreihe.

CO <sub>2</sub>	106	14,39	2,444	1,1329	13,74	7,78
— 15° C.		6,19	1,051	1,0605	14,39	7,68
		2,84	0,482	1,0283	14,73	7,57
O <sub>3</sub>	138	53,76	7,016	1,3575	13,13	8,91
° C.		37,07	4,838	1,2674	13,19	8,36
		19,96	2,605	1,1576	13,71	7,94
		9,77	1,275	1,0816	14,28	7,72
		4,69	0,612	1,0400	14,61	7,60
— 16° C.	—	65,95	8,607	1,4145	13,09	9,26 (?)
		47,49	6,198	1,3254	13,08	8,67
		31,13	4,063	1,2314	13,31	8,19
		15,12	1,974	1,1227	13,92	7,81
		6,61	0,862	1,0562	14,44	7,63
O <sub>4</sub>	161	—	—	1,3981	11,69	8,17
° C.		—	—	1,2830	12,30	7,89
		—	—	1,1798	13,10	7,73
		—	—	1,1039	13,82	7,63
		—	—	1,0400	14,54	7,58

	Aequ.	S	y	$\sigma$	$\alpha^2$ [mm <sup>2</sup> ]	$\alpha$ [ $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ ]
CuSO <sub>4</sub> 15—16° C.	159,5	—	—	1,1775	13,09	7,71
		—	—	1,1189	13,64	7,63
		—	—	1,0611	14,28	7,58
		—	—	1,0276	14,69	7,55
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15—16° C.	174	9,91	1,026	1,0744	14,24	7,65
		4,70	0,486	1,0360	14,66	7,59
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15—16° C.	142	13,66	1,732	1,1119	13,95	7,76
		9,35	1,185	1,0781	14,24	7,68
		3,83	0,486	1,0329	14,68	7,58
MgSO <sub>4</sub> 15—16° C.	120	32,01	4,802	1,2744	12,81	8,16
		16,26	2,439	1,1497	13,52	7,77
		7,08	1,062	1,0680	14,29	7,63
2KNO <sub>3</sub> 15—16° C.	202	24,91	2,217	1,1847	13,63	7,73
		13,67	1,216	1,0784	14,13	7,62
		6,96	0,619	1,0411	14,59	7,595
2NaNO <sub>3</sub> 15—16° C.	170	80,18	8,491	1,3623	12,37	8,43
		44,98	4,763	1,2338	13,02	8,03
		18,17	1,924	1,1067	14,01	7,75
		7,93	0,839	1,0490	14,53	7,62
CaCl <sub>2</sub> 15—16° C.	111	53,76	8,720	1,3430	13,83	9,29
		32,34	5,245	1,2269	13,97	8,57
		14,87	2,412	1,1136	14,27	7,95
		6,96	1,129	1,0552	14,61	7,71
2NH <sub>4</sub> Cl 15—16° C.	107	35,14	5,910	1,0750	15,37	8,26
		14,98	2,520	1,0388	15,14	7,86
2NaCl 15—16° C.	117	34,87	5,367	1,1987	14,13	8,47
		18,51	2,849	1,1154	14,36	8,01
		6,91	1,067	1,0463	14,71	7,695
2KCl 15—16° C.	149	32,73	3,954	1,1696	13,88	8,12
		17,95	2,173	1,1011	14,26	7,85
		7,75	0,936	1,0463	14,66	7,67
BaCl <sub>2</sub> 15—16° C.	208	35,13	3,041	1,2820	12,51	8,62
		21,95	1,900	1,1822	13,24	7,83
		11,16	0,966	1,0947	14,03	7,68
		5,80	0,502	1,0497	14,49	7,605
SrCl <sub>2</sub> 15—16° C.	158,5	41,35	4,698	1,3114	12,81	8,40
		29,13	3,308	1,2282	13,19	8,10
		14,67	1,666	1,1204	13,90	7,79
		6,70	0,761	1,0567	14,45	7,635
MgCl <sub>2</sub> 15—16° C.	95	34,60	6,553	1,2338	14,31	8,83
		23,76	4,499	1,1694	14,29	8,355
		10,95	2,073	1,0840	14,50	7,86
		4,59	0,869	1,0362	14,76	7,65

Die Vergleichung der von mir erhaltenen Werthe der Cohäsion mit denen von Quincke zeigt, dass die meinigen grösser sind, als die von Quincke mit ( $\alpha^2$ ) und ( $\alpha$ ) bezeichneter

und an Röhren, dagegen kleiner als die von Quincke mit  $a^2$  und  $\alpha$  bezeichneten und an flachen Luftblasen erhaltenen Werthe. Die Beobachtungen an Luftblasen lieferten Quincke direct einen Werth für den Randwinkel  $\omega$  und für die Cohäsion; war ihm schon dadurch die bisherige Annahme  $\omega = 0$  zweifelhaft geworden, so noch mehr, als sich die aus der Steighöhe in Capillarröhren erhaltene Cohäsion kleiner ergab, als er sie bei Luftblasen gefunden.

Was zunächst die im Vergleich zu meinen Beobachtungen zu kleinen Werthe von  $(a^2)$  und  $(\alpha)$  bei Röhren betrifft, so sind die Differenzen mit meinen Werthen zu bedeutend, als dass sie durch Temperaturdifferenzen allein erklärt werden könnten. Quincke bemerkt p. 568: „Schützt man den Meniscus oder die freie Oberfläche im Innern der Capillarröhre vor Verunreinigung, so bleibt die Steighöhe stundenlang ungeändert.“ — Ich frage: Sollte nicht während einiger Stunden eine Temperaturänderung eingetreten sein, die unter normalen Umständen auch die capillare Steighöhe geändert hätte? Nach meinen früher mitgetheilten Beobachtungen ändert bereits  $1^\circ \text{C.}$  die spec. Cohäsion des Wassers  $a^2$  um  $\pm 0,02$  bis  $0,03$  —. Ich kann nur wieder auf die bedeutende Reibung in engen Röhren (Quincke geht bis zu einem mittleren Radius  $r = 0,1 \text{ mm}$  ja bis  $0,066 \text{ mm}$ ) hinweisen, die bei der mangelnden Benetzbarkeit jede Verschiebung der Contactlinie hindert.

Auf die von Quincke an flachen Luftblasen angestellten Beobachtungen übergehend, möchte ich zunächst einiges zu der von Quincke als elastische Nachwirkung an Flüssigkeitsoberflächen bezeichneten Erscheinung bemerken: Nach den Vorstellungen, die man sich bis jetzt über elastische Nachwirkung gebildet hat, kann dieselbe nicht bei Körpern stattfinden, die gerade durch leichte Verschiebbarkeit der Theilchen charakterisirt sind, also bei idealen Flüssigkeiten. Das, was Quincke als elastische Nachwirkung an Flüssigkeitsoberflächen bezeichnet, müsste darnach bei zäheren Flüssigkeiten bedeutender sein, also bei zähen Salzlösungen grösser als bei Wasser. Letzteres findet bei den Quincke'schen Beobachtungen statt. Auch bei meinen Be-



obachtungen an sehr zähen Salzlösungen ( $K_2CO_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ) traten analoge Erscheinungen auf, es konnte auch in einigen Stunden keine definitive Steighöhe erreicht werden.

Wenn weiter Quincke beobachtet, dass die Abnahme der Oberflächenspannung  $\alpha$  um so bedeutender ist, je grösser die capillare Oberfläche, so werde ich wieder an die Einwirkung der Luft erinnert; in meiner ersten Arbeit<sup>1)</sup> hatte mich die Beobachtung der Steighöhe zwischen parallelen Platten, die ja der Luft eine viel grössere Fläche darbieten und derselben einen viel freieren Zutritt als Röhren gestatten, gerade auf die Einwirkung der Luft geführt.

Unerklärt bleibt noch der von Quincke an Luftblasen so gross erhaltene Werth der Cohäsion. Allerdings erscheinen mir die Höhendimensionen, insbesondere die von Quincke bezeichnete Grösse  $h$  als ein sehr ungünstiges Beobachtungsobject. Ein geringer Fehler in der Bestimmung von  $h$  ändert gleich  $a^2$  um ein Bedeutendes. Unbefriedigend bleibt an den von Quincke mitgetheilten Werthen  $\alpha$  immer, dass sie nur für einen in der Beobachtung vorübergehenden Moment galten, also keinen definitiven Werth gaben.

Ich gehe nun daran — zunächst im Anschluss an die Arbeit von Quincke — aus meinen Beobachtungen einige Resultate allgemeinerer Natur über die Cohäsion von Salzlösungen zu ziehen.

Mit Ausnahme von Chlorammonium nimmt die specifische Cohäsion  $a^2$  mit zunehmendem Salzgehalt ab. Im allgemeinen nimmt bei grösserem Salzgehalt  $a^2$  langsamer ab, als bei geringerem; ja bei  $MgCl_2$  und  $K_2CO_3$  nimmt bei sehr hohem Salzgehalt  $a^2$  wieder zu. Trägt man den Salzgehalt  $S$  als Abscisse, die zugehörige spec. Cohäsion  $a^2$  als Ordinate auf und verbindet die so erhaltenen Punkte durch Linien, so erhält man Curven, die ihre convexe Seite der  $+x$  und  $+y$  Axe zuwenden.

Die wirkliche Cohäsion  $\alpha$  nimmt durchweg mit zu-

1) l. c. p. 192 oben.

nehmendem Salzgehalt zu. Trägt man den Salzgehalt  $S$  als Abscisse, die zugehörige wirkliche Cohäsion als Ordinate auf und verbindet die so erhaltenen Punkte durch Linien, so erhält man nahezu gerade Linien. Bei jeder Salzlösung ist also die Zunahme der Cohäsion dem Salzgehalt (der Anzahl Salzäquivalente  $y$ , die mit 100 Äquivalenten Wasser in der Salzlösung verbunden sind) nahezu proportional.

Ich prüfe zunächst diesen Satz an der Hand meiner Beobachtungen genauer, indem ich in der Gleichung:

$$x \cdot y = \alpha - 7,50 \text{ (resp. } 7,4)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate  $x$  berechne und die beobachteten Werthe der Zunahme der Cohäsion mit den berechneten vergleiche:

#### I. Beobachtungsreihe.

##### Chlornatrium.

$$xy = \alpha - 7,44$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 5,26 = 0,97$	0,95	+0,02
4,20	0,76	$\pm 0,00$
2,59	0,45	-0,02
1,73	0,30	-0,01
0,85	0,17	+0,02

$$x = 0,181$$

##### Chlorammonium.

$$xy = \alpha - 7,49$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 6,04 = 0,77$	0,78	-0,01
3,77	0,52	+0,03
1,80	0,24	+0,01

$$x = 0,130$$

##### Chlorealcium.

$$xy = \alpha - 7,45$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 9,11 = 1,86$	1,84	+0,02
6,76	1,39	+0,02
4,05	0,77	-0,05
2,08	0,36	-0,06
1,14	0,16	-0,07
0,39	0,06	-0,02

$$x = 0,202$$

##### Chlorbarium.

$$xy = \alpha - 7,43$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 2,76 = 0,48$	0,48	$\pm 0,00$
2,08	0,36	$\pm 0,00$
1,24	0,24	+0,03
0,56	0,08	-0,02

$$x = 0,174$$

##### Salpetersaures Kali.

$$xy = \alpha - 7,53$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 2,04 = 0,21$	0,21	$\pm 0,00$
1,41	0,13	-0,02
0,70	0,08	+0,01

$$x = 0,102$$

##### Salpetersaures Natron

$$xy = \alpha - 7,55$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 6,58 = 0,64$	0,67	-0,03
4,64	0,48	+0,01
2,14	0,29	+0,07

$$x = 0,102$$





## Chlorbarium.

$$xy = \alpha - 7,50$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 3,04 = 0,52$	0,53	-0,01
1,90	0,33	$\pm 0,00$
0,97	0,18	+0,01
0,50	0,105	+0,01
$x = 0,174$		

## Chlorstrontium.

$$xy = \alpha - 7,50$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 4,70 = 0,90$	0,88	+0,02
3,31	0,60	-0,02
1,67	0,29	-0,02
0,76	0,135	$\pm 0,00$
$x = 0,187$		

## Chlormagnesium.

$$xy = \alpha - 7,50$$

	ber.	$\Delta$
$x \cdot 6,55 = 1,33$	1,29	+0,04
4,50	0,855	-0,02
2,07	0,36	-0,05
0,87	0,15	-0,02
$x = 0,197$		

Die unter  $\Delta$  angegebenen Differenzen der beobachteten und berechneten Zunahme der Cohäsion scheinen nicht von Beobachtungsfehlern allein herzuführen — das wäre der Fall, wenn sich in der Reihenfolge der  $\Delta$  keine weitere Gesetzmässigkeit finden liesse — sie deuten vielmehr auf die Abweichung des an die Spitze der Berechnung gestellten Satzes. Hat die Reihenfolge der  $\Delta$  den Charakter (+ — — +), so sind die Curven, welche die wirkliche Cohäsion darstellen, ein wenig gegen die  $\alpha$  Axe concav; hat die Reihenfolge der  $\Delta$  den Charakter (— + + —), so sind diese Curven ein wenig gegen die  $S$  Axe concav.

Vergleicht man die aus beiden Beobachtungsreihen erhaltenen Resultate, so fällt die Uebereinstimmung hinsichtlich der für  $x$  an demselben Satz erhaltenen Werthe in die Augen. Betreffs der Gestalt der Cohäsionscurven, wie sie sich in der Reihenfolge der  $\Delta$  ausspricht, stimmen wohl auch beide Beobachtungsreihen überein; jedoch sind der I. Reihe grössere Beobachtungsfehler der verschiedenen Temperatur wegen zuzuschreiben.

Bedenkt man, dass die I. Reihe mit rohen, die II. mit chemisch reinen Salzen angestellt wurde, so wird in Anbetracht der Uebereinstimmung der  $x$  auch hier der Satz bestätigt:

Geringe Verunreinigungen einer Salzlösung bringen nur eine geringe Aenderung der Cohäsion mit sich.

Berücksichtigt man weiter, dass die Beobachtungen der II. Reihe bei einer mittleren Temperatur von  $15\text{--}16^\circ\text{C}$ . angestellt wurden, und dass sich die Temperaturen, bei welchen die I. Reihe beobachtet wurde, um  $5^\circ$  nach beiden Seiten von  $15^\circ$  entfernt, so kann man schliessen:

Innerhalb  $5^\circ\text{C}$ . erhalten die Cohäsionscurven keinen anderen Charakter, sie scheinen für verschiedene Temperaturen einander parallel zu sein.

Nach Quincke kommt den Stoffen mit kleinerem Aequivalentgewicht ein besonders hoher Werth der Oberflächenspannung zu. In dieser Allgemeinheit ist diese Regel nach meinen Beobachtungen nicht aufrecht zu erhalten. Unter den Chloriden kommt  $2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Aequivalent 107) eine geringere Cohäsion zu, als es nach der Quincke'schen Regel sein müsste, die übrigen untersuchten Chloride befolgen bei schwacher Concentration die Quincke'sche Regel, bei stärkerer vertauschen  $\text{SrCl}_2$  und  $2\text{KCl}$  ihre Stelle. Bei den schwefelsauren Salzen befolgt  $\text{MgSO}_4$  die Regel nicht. Auf chemisch ganz verschiedene Salze (z. B. Chloride und salpetersaure Salze) lässt sich die Regel nicht ausdehnen.

Theilt man jedoch die Salze nach ihrer chemischen Constitution in Gruppen, wie es in der folgenden Tabelle geschehen ist, dann gilt für jede Gruppe die Quincke'sche Regel.

	Aequ.	$r$		Aequ.	$r$
$\text{BaCl}_2$ .	208	0,174	$\text{K}_2\text{SO}_4$ .	174	0,153
$\text{SrCl}_2$ .	158,5	0,187	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ .	142	0,152
$\text{CaCl}_2$ .	111	0,204	$\text{MgSO}_4$ .	120	0,133
$\text{MgCl}_2$ .	95	0,197	$2\text{KNO}_3$ .	202	0,105
$2\text{KCl}$ .	149	0,159	$2\text{NaNO}_3$ .	170	0,111
$2\text{NaCl}$ .	117	0,181	$\text{K}_2\text{CO}_3$ .	138	0,190
$2\text{NH}_4\text{Cl}$	107	0,130	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106	0,112

Diese Gruppierung lässt sich auch weiter verfolgen in den Curven, welche die specifische und wirkliche Cohäsion als Functionen des Salzgehaltes  $S$  darstellen. Zeichnet man die Cohäsionscurven aller beobachteten Salze in dasselbe Coordinatennetz, so erhält man ein wenig anschauliches Bild von einander theilweise durchschneidenden Curven. Ich

habe es daher vorgezogen (Fig. 1) die Cohäsionscurven immer nur einer Gruppe in dasselbe Coordinatennetz einzuzichnen. Es ergeben sich aus der Betrachtung der Cohäsionscurven einige Bemerkungen:

#### Specifische Cohäsionscurven.

- 1) Die Curven einer Gruppe schneiden sich nicht.
- 2) Die Curven einer Gruppe, welche eine grössere spec. Cohäsion darstellen, scheinen stärker gekrümmt.
- 3) In den Gruppen: ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) ( $2\text{KCl}$ ,  $2\text{NaCl}$ ) ( $2\text{KNO}_3$ ,  $2\text{NaNO}_3$ ) kommt den Stoffen mit kleinerem Aequivalentgewicht ein grösserer Werth der spec. Cohäsion zu.
- In den Gruppen: ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) kommt den Stoffen mit kleinerem Aequivalentgewicht ein kleinerer Werth der spec. Cohäsion zu.

#### Wirkliche Cohäsionscurven.

- 1) Die Curven einer Gruppe schneiden sich nicht.
- 2) Die Curven einer Gruppe, welche näher der  $\alpha$ -Axe kommen, sind concav gegen die  $\alpha$ -Axe, die, welche näher der  $S$ -Axe kommen, sind concav gegen die  $S$ -Axe.
- 3) In jeder Gruppe kommt den Stoffen mit kleinerem Aequivalentgewicht ein grösserer Werth der wirklichen Cohäsion zu.
- 4) Die Curven einer Gruppe, welche eine grössere Cohäsion darstellen, weisen auch einen grösseren Zahlenwerth für  $x$  auf.

Eine Ausnahme von diesen vier aufgestellten Sätzen macht die Gruppe ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Diese Curven durchschneiden sich, daher kann bei ihnen auch nicht von 2) und 3) geredet werden, endlich weisen sie bei nahezu gleicher Cohäsion einen sehr verschiedenen Werth von  $x$  auf.

Quincke hat den Satz aufgestellt: „Aequivalente Mengen verschiedener Chloride (von gleichem Chlorgehalt) zu derselben Menge Wasser gebracht, geben Salzlösungen von nahezu gleicher Cohäsion oder Oberflächenspannung.“ Quincke glaubt, diesen Satz noch verallgemeinern zu können auf andere Salze und stellt als Grund einer mangelnden



Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung geringe Verunreinigungen als möglich hin, die ja nach seiner Anschauung die Oberflächenspannung bedeutend verkleinern sollen.

In der letzten Tabelle, in welcher die gefundenen Werthe für  $\alpha$  zusammengestellt sind, haben wir die Prüfung des Quincke'schen Satzes. Der Satz scheint wieder auf die einzelnen Gruppen beschränkt werden zu müssen. Eine Ausnahme macht die Gruppe ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), die schon nach den früheren Bemerkungen eine exceptionelle Rolle spielt. Der Satz von Quincke gilt ziemlich streng für:

( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und ( $2\text{KNO}_3$ ,  $2\text{NaNO}_3$ ),  
angenähert für:  
( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) und ( $2\text{KCl}$ ,  $2\text{NaCl}$ ).

Ich mache jetzt von meinen Beobachtungen eine letzte Anwendung. In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich eine zuerst von Poisson für Flüssigkeitsgemische angegebene Formel erwähnt: Sind zwei Flüssigkeiten mit den Cohäsionen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  derart gemischt, dass in der Volumeneinheit der Volumentheil  $u_1$  der Flüssigkeit I, der Volumentheil  $u_2$  der Flüssigkeit II zukommt, dann ist die Cohäsion der Wirkung:

$$\alpha = u_1^2 \alpha_1 + 2u_1 u_2 \alpha_{12} + u_2^2 \alpha_2.$$

Ich habe dort auf die physikalische Bedeutung von  $\alpha_{12}$  als Maass der Anziehung der Theilchen der Flüssigkeit I auf die Theilchen der Flüssigkeit II hingewiesen. Ich habe dort ferner darauf aufmerksam gemacht, dass sich die theoretische Ableitung der Formel nur in dem Falle rechtfertigen lässt, dass bei der Mischung der beiden Flüssigkeiten eine Contraction nicht eintritt. Wendet man die Formel auch auf Fälle an, in denen eine Contraction eintritt, so kann nur der Erfolg eine solche Anwendung rechtfertigen.

Bei Mischungen aus Alkohol und Wasser folgerte schon Poisson aus Beobachtungen von Gay-Lussac keine Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung. Bei Salzlösungen dagegen zeigt die Berechnung eine sehr genügende Uebereinstimmung mit der Beobachtung. Ich habe

1) Volkmann, Wied. Ann. 16. p. 321. 1882.

die obige Formel in der Weise angewandt, dass ich jede Salzlösung als Mischung von Wasser und wasserfreiem Salz auffasste. Ich erhielt so gleichzeitig Werthe für die Cohäsion des wasserfreien Salzes selbst und seine Adhäsion an reines Wasser. Es liegt in der Natur der Sache, dass insbesondere die ersten Werthe nur sehr angenähert gefunden werden konnten.

Um die Berechnung durchzuführen, war die Kenntniss der spec. Gewichte der wasserfreien Salze nothwendig. Ich habe die von Kopp, Quincke<sup>1)</sup> und Schröder<sup>2)</sup> gefundenen Werthe meinen Berechnungen zu Grunde gelegt; mit Hülfe derselben konnten die  $u_1$ ,  $u_2$  berechnet werden. Aus der Formel  $2u_1u_2\alpha_{12} + u_2^2\alpha_2 = \alpha - u_1^2\alpha_1$  wurden dann  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_2$  nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die beiden Grössen  $u_1$ ,  $u_2$  sind durch die einfache Relation verbunden  $u_1 + u_2 = 1$ ; ich theile daher, um Raum zu sparen, nur die Werthe  $u_2$  mit:

## I. Beobachtungsreihe.

Chlornatrium ( $\sigma = 2,15$  Kopp)

$u_2$	$\alpha - u_1^2\alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,1372	2,87	2,88	-0,01
0,1126	2,34	2,34	$\pm 0,00$
0,0727	1,49	1,52	-0,03
0,0498	1,02	1,01	+0,01
0,0251	0,54	0,54	+0,03

 $\alpha_{12} = 10,01$   $\alpha_2 = 27$ Chlorcalcium ( $\sigma = 2,219$  Quincke)

$u_2$	$\alpha - u_1^2\alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,2019	4,56	4,60	-0,04
0,1582	3,56	3,53	+0,03
0,1011	2,20	2,19	+0,01
0,0545	1,15	1,16	-0,01
0,0306	0,61	0,64	-0,03
0,0107	0,22	0,22	$\pm 0,00$

 $\alpha_{12} = 10,31$   $\alpha_2 = 31,4$ Chlorbarium ( $\sigma = 3,879$  Schröder)

$u_2$	$\alpha - u_1^2\alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,0760	1,57	1,57	$\pm 0,00$
0,0584	1,20	1,21	-0,01
0,0355	0,76	0,73	+0,03
0,0166	0,32	0,34	-0,02

 $\alpha_{12} = 10,31$  $\alpha_2 = 22$ Salpeters. Kali ( $\sigma = 2,06$  Kopp)

$u_2$	$\alpha - u_1^2\alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,1003	1,64	1,63	+0,01
0,0713	1,16	1,17	-0,01
0,0367	0,62	0,61	+0,01

 $\alpha_{12} = 8,43$  $\alpha_2 = 11,2$ Salpeters. Natron ( $\sigma = 2,20$  Kopp)

$u_2$	$\alpha - u_1^2\alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,2203	3,60	3,60	$\pm 0,00$
0,1660	2,78	2,79	-0,01
0,0935	1,64	1,64	$\pm 0,00$

 $\alpha_{12} = 9,13$  $\alpha_2 = 9,4$ 

1) Quincke, Pogg. Ann. 135. 642. 1868.

2) Schröder, Jahresb. über die Fortschritte der Chemie für 1879.



## II. Beobachtungsreihe.

Kohlensaures Kali ( $\sigma = 2,339$  Schröder)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$			$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$		beob.	ber.	$\Delta$
0,1868	3,95	3,93	+0,02	0,1687	3,49	3,55	-0,06
0,1367	2,77	2,81	-0,04	0,1176	2,35	2,39	-0,04
0,0787	1,57	1,58	-0,01	0,0608	1,19	1,19	$\pm 0,00$
0,0400	0,81	0,79	+0,02	0,0275	0,54	0,54	$\pm 0,00$
0,0196	0,39	0,38	+0,01				
$\alpha_{12} = 9,66$		$\alpha_2 = 28,5$		$\alpha_{12} = 9,37$		$\alpha_2 = 32,5$	

Kohlensaures Natron ( $\sigma = 2,500$  Schröder)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
	0,0544	1,07	1,07 $\pm 0,00$
	0,0242	0,48	0,48 $\pm 0,00$
	0,0113	0,23	0,23 $\pm 0,00$
$\alpha_{12} = 10,05$		$\alpha_2 = 11,6$	

Schwefels. Kali ( $\sigma = 2,66$  Kopp)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,0360	0,68	0,68	$\pm 0,00$
0,0174	0,35	0,35	$\pm 0,00$
$\alpha_{12} = 10,6$		$\alpha_2 = -47,0$ (?)	

Schwefels. Natron ( $\sigma = 2,624$  Schröder)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,0495	0,98	0,98	$\pm 0,00$
0,0344	0,69	0,69	$\pm 0,00$
0,0144	0,29	0,29	$\pm 0,00$
$\alpha_{12} = 10,19$		$\alpha_2 = 10$	

Salpeters. Kali ( $\sigma = 2,06$  Kopp)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,1079	1,76	1,76	$\pm 0,00$
0,0622	1,02	1,03	-0,01
0,0326	0,57	0,55	+0,02
$\alpha_{12} = 8,61$		$\alpha_2 = 8,4$	

Salpeters. Natron ( $\sigma = 2,20$  Kopp)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,2671	4,40	4,39	+0,01
0,1697	2,86	2,88	-0,02
0,0763	1,35	1,34	+0,01
0,0349	0,63	0,62	+0,01
$\alpha_{12} = 8,96$		$\alpha_2 = 12,4$	

Chlorkalium ( $\sigma = 1,94$  Kopp)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,1443	2,63	2,63	$\pm 0,00$
0,0848	1,57	1,57	$\pm 0,00$
0,0384	0,73	0,72	+0,01
$\alpha_{12} = 9,55$		$\alpha_2 = 12,8$	

Chlornatrium ( $\sigma = 2,15$  Kopp)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,1396	2,92	2,92	$\pm 0,00$
0,0792	1,65	1,65	$\pm 0,00$
0,0311	0,65	0,64	+0,01
$\alpha_{12} = 10,4$		$\alpha_2 = 21,7$	

Chlorbarium ( $\sigma = 3,879$  Schröder)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,0830	1,71	1,71	$\pm 0,00$
0,0536	1,11	1,12	-0,01
0,0280	0,59	0,59	$\pm 0,00$
0,0147	0,32	0,31	+0,01
$\alpha_{12} = 10,58$		$\alpha_2 = 15$	

Chlorstrontium ( $\sigma = 3,054$  Schröder)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,1194	2,58	2,59	-0,01
0,0871	1,85	1,86	-0,01
0,0458	0,96	0,96	$\pm 0,00$
0,0214	0,45	0,45	$\pm 0,00$
$\alpha_{12} = 10,27$		$\alpha_2 = 30$	



Chlorcalcium ( $\sigma = 2,219$  Quincke)

$u_2$	$\alpha - u_1^2 \alpha_1$		
	beob.	ber.	$\Delta$
0,1951	4,43	4,44	-0,01
0,1271	2,85	2,84	+0,01
0,0629	1,36	1,38	-0,02
0,0305	0,66	0,66	$\pm 0,00$

 $\alpha_{12} = 10,73$  $\alpha_2 = 28,3$ 

Für die übrig bleibenden Salze habe ich keine Angaben über das spec. Gewicht im wasserfreien Zustand finden können. Die grössten Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung weist kohlensaures Kali auf, bei dem für concentrirtere Lösungen die Beobachtungen ohnehin unsicher waren; bei den anderen Salzen (bei der II. Beobachtungsreihe) ist die Uebereinstimmung eine nahezu vollständige. Ich stelle in der folgenden Tabelle die erhaltenen Werthe für  $\alpha_{12}$  und  $\alpha_2$  zusammen. Dazu füge ich die von Quincke<sup>1)</sup> angegebenen Werthe der Cohäsion geschmolzener Salze ( $\alpha_2$ ). Die Werthe der I. Beobachtungsreihe sind als weniger sicher in Klammern geschlossen:

	$\sigma$	$\alpha_{12}$	$\alpha_2$	( $\alpha_2$ )
BaCl <sub>2</sub> . . .	3,879	10,6 (10,3)	15 (22)	15,3
SrCl <sub>2</sub> . . .	3,054	10,3	30	11,3
CaCl <sub>2</sub> . . .	2,219	10,7 (10,3)	28 (31)	10,1 (15,3)
KCl . . .	1,95	9,55	13	7,1 (9,5)
NaCl . . .	2,15	10,4 (10,0)	22 (27)	6,8 (11,6)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	2,339	9,5	30	16,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	2,500	10,1	12	18,3 (21,0)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	2,66	10,6	—	16,7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	2,62	10,2	10	18,6
KNO <sub>3</sub> . . .	2,06	8,6 (8,4)	8 (11)	7,1 (10,0)
NaNO <sub>3</sub> . . .	2,20	9,0 (9,1)	12 (9)	8,0

Im allgemeinen sind meine Cohäsionswerthe der wasserfreien Salze grösser als die von Quincke angegebenen, wie es ja auch sein muss, insofern sich meine Werthe auf niedrigere Temperaturen beziehen. Von einigem Interesse

1) Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 621. 1868; 138. p. 141. 1869.

dürften die Werthe  $\alpha_{12}$  sein, welche eine Anschauung von der Adhäsion des Wassers an Salz gewähren.

Ich knüpfe zunächst an die gewonnenen Zahlenwerthe einige Schlüsse: Schon am Anfang erwähnte ich die Formel für den Randwinkel:

$$\cos \omega = \frac{2\alpha_{12} - \alpha_1}{\alpha_1}.$$

Auf eine feste Salzwand (wasserfrei), z. B. auf Chlornatrium angewandt, folgt, dass dieselbe sowohl von reinem Wasser ( $\alpha_1 = 7,5$ ), wie von der concentrirten Salzlösung ( $\alpha_1 = 8,5$ ) benetzt wird, denn in beiden Fällen ist  $\alpha_{12} > \alpha_1$ .

In meiner früheren Arbeit ergab sich die Beziehung  $\alpha_{12} < \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$  für nicht mischbare,  $\alpha_{12} \leq \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$  für mischbare Flüssigkeiten. Auf die hier für Salze gefundenen Werthe angewandt, folgt  $\alpha_{12} < \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ . Man hat demgemäss diese Beziehungen in folgender Weise zu erweitern: Ist von zwei Körpern I und II der eine flüssig, der andere beliebig fest oder flüssig, dann sind im Falle  $\alpha_{12} \leq \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$  die Körper in allen Verhältnissen zu einer homogenen Flüssigkeit mischbar, im Falle  $\alpha_{12} < \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$  nicht mehr.

Die Möglichkeit einer merklichen Lösbarkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit beruht wohl darauf, dass die Grösse der Adhäsion nicht gar zu sehr von dem Cohäsionswerth der festen Substanz übertroffen wird. Ich bin geneigt, einen festen Körper für um so lösbarer zu halten, je mehr sich  $\alpha_{12}$  dem Werth  $\frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$  nähert. — Die gefundenen Werthe  $\alpha_{12}$  sind noch mit zu grossen Unsicherheiten behaftet, als dass sie gestatten, eine Prüfung dieser Behauptung vorzunehmen.

Es könnte nahe liegen, die gefundenen Werthe  $\alpha_{12}$  mit den Diffusionsconstanten zu vergleichen. Die Diffusionsconstante ist ein Maass für die Salzmenge (der Masse nach), welche während der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts strömt, wenn auf der Längeneinheit in der Richtung des Stromes der Konzentrationsunterschied 1 besteht. — Indess sind die Diffusionsvorgänge wohl nicht so einfach, dass sie ausschliesslich durch die Molecularattraction bedingt sind.

Endlich sollte man denken, dass die Werthe der Cohä-



sion und Adhäsion den Werthen für die inneren Reibungscoëfficienten bei verschiedenen Flüssigkeiten parallel gingen, und doch lehrt die Erfahrung, dass z. B. Alkohol eine geringere Cohäsion aber eine grössere innere Reibung als Wasser hat. O. E. Meyer<sup>1)</sup> stellt für die Reibungscoëfficienten einer Salzlösung die Formel auf:

$$\eta = \eta_{ww} \rho_w^2 + 2 \eta_{ws} \rho_w \rho_s + \eta_s \rho_s.$$

Hierin bedeuten  $\rho$  die specifischen Dichten, der Index  $w$  bezieht sich auf Wasser,  $s$  auf Salz. Diese Formel, die vielleicht noch besser durch:

$$\eta = u_1^2 \eta_{1w} + 2 u_1 u_2 \eta_{12} + u_2^2 \eta_2$$

zu ersetzen wäre, ist ganz analog der Formel für die Cohäsion einer Salzlösung gebildet, und es entspricht sich die Bedeutung von  $\alpha_{12}$  und  $\eta_{12}$  vollständig. Auch die Vergleichung dieser Werthe bei einigen Salzen gestattet keinen Schluss. O. E. Meyer fand bei einer Lösung von salpetersaurem Kali die innere Reibung mit wachsendem Salzgehalt sogar abnehmend, während doch die Cohäsion dieser Lösung wie aller Salzlösungen mit wachsendem Salzgehalt zunimmt.

Als die hauptsächlichsten Resultate, an die sich zum Theil weitere Aufgaben anknüpfen dürften, hebe ich aus dieser Arbeit hervor:

1. Der Einfluss der Luft gestattet nicht, Capillaritätsbeobachtungen an luftfreiem Wasser und Salzlösungen mit einiger Sicherheit anzustellen. Es musste daher mit luft-erfüllten Lösungen gearbeitet werden. — Es wäre interessant, wenigstens zunächst bei reinem Wasser Capillaritätsbeobachtungen im luftleeren Raum anzustellen, um einen etwaigen Unterschied festzustellen. Im luftleeren Raum könnte auch erst die von Quincke als elastische Nachwirkung an der Oberfläche bezeichnete Erscheinung in ihrer Reinheit studirt werden.

2. Geringe Verunreinigungen einer Salzlösung (oder auch des reinen Wassers) — soweit sie aufgelöst werden — bringen

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 405. 1861.



auch nur eine geringe Aenderung der Cohäsion oder Oberflächenspannung mit sich.

3. Die specifische Cohäsion einer Salzlösung nimmt im allgemeinen mit zunehmendem Salzgehalt stetig ab, die wirkliche Cohäsion dagegen stets dem Salzgehalt nahe proportional zu.

4. Theilt man die Salze nach ihrer chemischen Constitution in Gruppen, so kommt in einer Gruppe den Salzen mit kleinerem Aequivalentgewicht ein höherer Werth der Cohäsion zu.

5. Die Beobachtung der Cohäsion von Salzlösungen kann dazu dienen, Cohäsionswerthe ( $\alpha_2$ ) für die wasserfreien Salze und Adhäsionswerthe ( $\alpha_{12}$ ) des Wassers an wasserfreien Salzen zu finden. Im Falle  $\alpha_{12} < \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ , wie bei den Salzen, kann ein fester Körper nicht in allen Verhältnissen zu Wasser mechanisch gelöst werden, im Falle  $\alpha_{12} \geq \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$  kann er es. — Es wäre interessant, letztere Relation durch Lösungen von Zucker oder Gummi arabicum in Wasser zu bestätigen. (Für Flüssigkeitsgemische wurden die Relationen schon früher bestätigt.)

Math.-Phys. Institut. d. Univ. zu Königsberg i. Pr. 1882.

## II. *Ueber den Zusammenhang zwischen Viscosität und Dichtigkeit bei flüssigen, insbesondere gasförmig flüssigen Körpern;* *von E. Warburg und L. v. Babo.*<sup>1)</sup>

(Hierzu Taf. III Fig. 2—7.)

Die Gesetze, nach welchen die Elasticität und Viscosität eines Körpers mit der Dichtigkeit desselben zusammenhängen, sind von grosser Einfachheit bei den gasförmigen Körpern. Die Elasticität derselben, d. i. das Reciproke der Zusammenrückbarkeit wird nach dem Boyle-Mariotte'schen Ge-

1) Im Auszuge der k. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin am 27. April 1882 vorgelegt.

setz durch den Druck angegeben und ist der Dichtigkeit proportional; die Viscosität, durch den Reibungscoefficienten gemessen, ist nach dem Maxwell'schen Gesetz von der Dichtigkeit unabhängig.

Von dem ersten dieser Gesetze, welches die Elasticität betrifft, weiss man, dass es nur angenähert gültig ist und auch das nur bei mässigen Dichtigkeitsgraden; bei höheren wird der Zusammenhang zwischen Elasticität und Dichtigkeit nach den Untersuchungen von Natterer, Andrews, Cailletet u. a. auch nicht annähernd durch das Boyle'sche Gesetz angegeben und ist ein anscheinend complicirter. Er lässt sich aber nach van der Waals<sup>1)</sup> aus der kinetischen Gastheorie erklären, wenn man das Volumen der Molecüle und die Anziehung zwischen denselben berücksichtigt.

Entsprechende Untersuchungen sind in Bezug auf die Viscosität der Gase bis jetzt nur insofern ausgeführt worden, als Kundt und einer von uns<sup>2)</sup> die Abweichungen vom Maxwell'schen Gesetz bei sehr geringen Dichtigkeitsgraden studirt haben; aber Versuche über den Zusammenhang zwischen Viscosität und Dichtigkeit bei höheren Dichtigkeitsgraden sind noch nicht gemacht worden.

Diesen Zusammenhang haben wir in der vorliegenden Arbeit für eine Substanz, nämlich für Kohlensäure untersucht, und zwar für gasförmige (oberhalb der kritischen Temperatur) und tropfbare Kohlensäure. Die Versuche oberhalb der kritischen Temperatur sind die wichtigeren, weil man nur bei solchen Temperaturen eine Flüssigkeit aus sehr kleinen in sehr grosse Dichtigkeitsgrade in einer continuirlichen Weise überführen kann. Gerade aus diesem Grunde schien Kohlensäure eine geeignete Substanz zu sein, da für sie die kritische Temperatur bequem erreichbar ist, und die höheren Dichtigkeitsgrade auch nicht die Anwendung allzu hoher Drucke erfordern.

Zur Lösung unserer Aufgabe mussten wir für constante

1) Van der Waals, Dissertation, Leiden 1873.

2) Kundt und Warburg, Berl. Ber. p. 160. 1875; Pogg. Ann. 155. p. 337—365; p. 525—550. 156. p. 177—211. 1875.



Temperaturen zusammengehörige Werthe des Reibungscoefficienten, der Dichte und — aus mancherlei Gründen — des Druckes bestimmen.

Als Maass des Druckes benutzen wir den umgekehrten Werth des Volumens einer Stickstoffmasse bei constanter Zimmertemperatur, indem das Volumen dieser Masse bei dem Druck einer Atmosphäre = 1 gesetzt wird.

Die Dichtigkeit der über die kritische Temperatur hinaus erwärmten Substanz ermittelten wir nicht wie Andrews<sup>1)</sup> aus dem Volumen, welches eine bestimmte Masse bei den verschiedenen Zuständen der Substanz einnahm, sondern aus der Masse, welche ein gemessenes Volumen, nämlich das Volumen des ganzen Apparates erfüllte. Wir ermittelten nämlich volumetrisch die Masse von Kohlensäure, welche jedesmal beim Uebergang von einer grösseren zu einer kleineren Dichtigkeit aus dem Apparat, dessen Volumen wir kannten, herausgelassen wurde; die Dichtigkeit der Masse im Apparat nach Beendigung einer Versuchsreihe berechneten wir aus dem Druck, der dann etwa dreissig Atmosphären betrug, nach der Formel von Clausius<sup>2)</sup>, welche bei so kleinen Werthen des Druckes mit den Beobachtungen hinlänglich übereinstimmt. So konnten wir die ganze Masse finden, welche bei jedem Reibungsversuch den Apparat erfüllte.

Zur Bestimmung des Reibungscoefficienten benutzten wir die Methode der Strömung durch Capillarröhren. Die vertical gestellte Capillare mündete unten in ein in Quecksilber tauchendes Messrohr, oben in einen Raum *A*, welcher von dem übrigen Raum *B* des Apparates durch einen Hahn zeitweise abgeschlossen, und in welchem dann durch Herauslassen von Kohlensäure eine Druckverminderung erzeugt werden konnte. Nachdem dadurch das Quecksilber in der Messröhre gehoben war, wurden die Räume *A* und *B* wieder verbunden; aus der Fallzeit des Quecksilbers in der Mess-

1) Andrews, Phil. Trans 2, p. 575—590. 1869. Pogg. Ann. Ergbd. 5, p. 64 bis 87.

2) Clausius, Wied. Ann. 9, p. 348. 1880.



zwischen Marken wurde mittels der Constanten des Apparates der Reibungscoefficient berechnet. Wir geben in § 1—6 eine detaillirte Beschreibung der einzelnen Apparate und des Verfahrens bei den Versuchen. In § 7 entwickeln wir die Formel, nach welcher die Reibungsversuche berechnet wurden. § 8 enthält die Bestimmung der Constanten des Apparates, § 9 die Prüfung der in § 7 entwickelten Formel. In § 10 haben wir die einzelnen Versuchsreihen verzeichnet, die Reduction derselben dargelegt. Die Endresultate in einer Tabelle zusammengefasst. § 11 haben unsere Versuche über die Beziehung zwischen Druck und Dichte mit den Beobachtungen von Andrews und der Theorie von Clausius verglichen. § 12 enthält eine Discussion der rücksichtlich der Viscosität erhaltenen Resultate. In § 13 werden die Theorien von Poisson, Maxwell und van der Waals angewandt.

#### § 1. Der Reibungsapparat. (Fig. 2 und 2a).

Das untere Ende eines verticalen stählernen Klotzes (ein in der Asche gekühltes<sup>1)</sup>), auf 250 Atmosphären durch eine hydraulischen Presse geprüfetes Glasrohr *B* von etwa 1 cm Wanddicke vollkommen dicht eingesetzt. Dazu ist das Glasrohr oben trichterförmig erweitert und lehnt sich gegen einen abgeschliffenen, mit einer Lederscheibe bedeckten Fortsatz *a* des Klotzes *A*. Ueber das Glasrohr ist bei *b* ein Stück dicken Kautschukrohrs gezogen, welches mit dem Glasrohr bequem in die Bohrung des Klotzes eingeführt wird. Auf das Kautschukrohr wird ein Messingring *c* gelegt, und auf diesen wirkt die starke Feder *C*. Wird diese kräftig angezogen, wobei sie das Kautschukrohr gegen den Fortsatz *a* presst, so bringt sie mittels des Kautschukrohrs *b* einen völlig dichten Verschluss hervor. Das Glasrohr ist ein wenig destillirtes Quecksilber gefüllt, und in dieses taucht ungefähr bis *d'* mit seinem offenen Ende der ganz aus Glas gefertigte Hauptapparat *defg*. Derselbe besteht aus drei Theilen,

<sup>1)</sup> Wurde diese Vorsicht ausser Acht gelassen, so sprangen die Röhren zuweilen schon beim Eingiessen von Quecksilber.

der Messröhre *de*, der Capillare *ef* und dem oberen Theil *fg*. Die Messröhre ist an ihrem Ende bei *dd'* verengt und ganz unten bei *d* mit drei Glaströpfchen versehen, welche ihr in dem äusseren Glasrohr Halt geben. Bei 0, 1, 2 sind als Marken Ringe aus feinem Platindraht um das Rohr gelegt und an dasselbe angeschmolzen. Die Capillare ist bei *e* und *f* angeschmolzen so, dass ihr lichter Raum sich bei *e* und *f* möglichst plötzlich erweitert. Der obere Theil *fg* ist ein in eine Kugel endigendes Glasrohr, jene ist oben ganz geschlossen und nur seitlich mit Löchern versehen. Diese Einrichtung, welche sich im Verlauf der Untersuchung als nothwendig herausstellte, soll verhüten, dass kleine fremde Theilchen von oben in die Capillare gelangen.

Der ganze Theil *defg* ist bei *fg* fest mit dem Kopftheil des Apparates verbunden. Dazu ist, ehe die Capillare bei *f* angeschmolzen wurde, das Röhrchen *fg* mittels eines Stückchens Kautschukschlauch *i* in der Bohrung des stählernen Theils *k* befestigt. Derselbe ist mit zwei Gewinden versehen, auf das eine obere wird die Kappe *l* aufgeschraubt, welche seitlich den Löchern der Kugel *g* entsprechend durchbohrt ist und, indem sie auf diese drückt, den Theil *defg* hindert, sich auf und nieder zu bewegen. Mit dem unteren Gewinde wird *k* an den Kopftheil des Apparates angeschraubt; luftdichter Abschluss ist durch einen Bleiring erzielt.

Denkt man sich den ganzen Reibungsapparat mit Kohlensäure gefüllt, das Quecksilber in der Messröhre bis über die Marke 0 gehoben und dann den Apparat sich selbst überlassen, so wird das Quecksilber in der Messröhre sinken, und Kohlensäure durch die Capillare einströmen. Aus der Zeit, in welcher die Quecksilberkuppe von einer zur anderen Marke sinkt, kann mittels der Constanten des Apparates der Reibungscoefficient der Kohlensäure berechnet werden.

Vermöge der Einrichtung, welche dem Kopftheil des Apparates gegeben wurde, ist es nun möglich, das Quecksilber in der Messröhre zu heben.

Dieser Kopftheil besteht:

1) aus der auf den Bleiring *m* wirkenden Schlussschraube *D* mit dem Cylinder *E*, welcher, bei *n* mit einer



horizontalen Bohrung versehen, als äusserer Hahnkörper wirkt.

2) aus dem inneren Hahnkörper *F*, welcher mittels des Armes *G* gedreht werden kann. Der innere Hahnkörper verjüngt sich konisch nach oben und ist mit seinem konischen Theil in den äusseren eingeschliffen; eine horizontale Bohrung im inneren Hahnkörper bei *n'* entspricht der horizontalen Bohrung *n* im äusseren; die verticale Bohrung von *F* kann oben bei *p* durch die Spitze der Schraube *H* abgeschlossen werden.

Denken wir uns mittels des Armes *G* den Hahn aus der Stellung, bei welcher die horizontalen Bohrungen *n* und *n'* gleichgerichtet sind, um  $90^\circ$  herausgedreht, so ist dadurch der ganze Hohlraum des Apparates in zwei Theile geschieden, von denen der eine innere an der Schraubenspitze bei *p* beginnt, durch die verticale Bohrung des Hahns und den gläsernen Apparat hindurch sich erstreckt und an der Quecksilberkuppe in der Messröhre seinen Abschluss findet. Lüftet man nun die Schraube *H*, so entweicht Kohlensäure aus dem beschriebenen Theil; es entsteht dadurch in demselben eine Druckverminderung, und das Quecksilber steigt in der Messröhre. Hat es die gewünschte Höhe erreicht, so schliesst man die Schraube *H*. Stellt man darauf durch Drehen des Hahns die Communication zwischen den beiden Theilen des Hohlraums wieder her, so sinkt das Quecksilber in der Messröhre, und die Beobachtung kann angestellt werden.

Damit die Dichtigkeitsbestimmung ausgeführt werden könne, muss alle entweichende Kohlensäure, welche an der Spitze *p* vorbei ihren Weg durch das Gewinde der Schraube *H* nimmt, durch den Ablauf *J* abfliessen. Daher ist der glatte obere Theil der Schraube *H* luftdicht durch die Stopfbüchse *K* hindurchgeführt und kann in dieser gedreht werden.

Der stählerne Klotz *A* ist bei *q* und *r* durchbohrt. Durch die Bohrung bei *q* wird der Apparat mit Kohlensäure gefüllt. Es ist dort das Stück *L* angeschraubt, welches einen durch die Schraube *M* verschliessbaren Kanal, die Fortsetzung von *q*, enthält. Lüftet man die Schraube *M*,



so communicirt der Apparat mit dem seitlichen Rohr *N*, welches zum Kohlensäurerecipienten führt. Die gut gearbeitete stählerne Schraubenspindel von *M* wurde, vorher erhitzt, mit gelbem Wachs bestrichen und erwies sich dann gegenüber einem Druck von 120 Atmosphären völlig dicht, sodass die Schraube *M* durchaus als Hahn oder Hahnschraube functionirte.

Die Bohrung bei *r* erlaubt die Communication zwischen dem Hauptapparat und dem Manometer *O* herzustellen. Bei *r* ist zunächst das Stück *P* angeschraubt, welches in einen Hohlconus endigt. In diesen passt der Vollconus des Stückes *Q*, welches in den Manometerapparat eingeschraubt ist. Will man beide Apparate zusammensetzen, so setzt man *Q* in *P* ein und presst beide durch die Ueberfangsschraube *R* zusammen.

## § 2. Das Manometer. (Fig. 2 und 3).

Das Manometer besteht im Wesentlichen aus einem vom oberen Ende ab in Millimeter getheilten, calibrirten Capillarrohr *S* von ungefähr  $\frac{1}{2}$  mm Lichtweite, 3 mm Wandstärke und 640 mm Länge, das oben geschlossen, unten an ein weites, an seinem unteren Ende verengtes Gefäß *T* angeschmolzen ist. Das Manometerrohr und *T* zusammen fassen 3,0350 ccm. Dieser mit trockenem, kohlensäurefreiem Stickstoff gefüllte Apparat taucht mit seinem unteren Ende in destillirtes Quecksilber, welches in den Hohlraum des Stahlklotzes *O* eingefüllt wurde. Zur Herstellung eines luftdichten Verschlusses trägt das Capillarrohr bei *s* einen Wulst und dort zwischen Metallringen einen Kautschukring *t*. Der untere Metallring lehnt sich gegen den Fortsatz *u*, auf den oberen wirkt die starke Schraube *U*, durch deren Anziehen ein völlig dichter Verschluss durch den Kautschukring hergestellt wird. Bei einem Druck = 29,64 Atmosph. auf das Quecksilber im Manometerrohr steht jenes am Theilstrich 500 d. i. 500 mm vom oberen, geschlossenen Ende entfernt, wenn die Temperatur des Manometergases 15° beträgt. Bei der Berechnung des Druckes im Apparat wird die Höhe der Quecksilberkuppe im Manometerrohr über dem Queck-

silberniveau in *O*, sowie die Capillardepression im Manometerrohr berücksichtigt. Durch die Hahnschraube *V* kann die Communication zwischen Manometer und Reibungsapparat hergestellt und aufgehoben werden. Noch bei 40° und gegenüber einem Druck von 120 Atmosphären bewirkt das Wachs an der Schraubenspindel einen absolut dichten Verschluss. Das Manometerrohr ist von einem weiteren in der Figur nicht gezeichneten Rohr umgeben; die Temperatur der Luft in diesem Rohr wird durch ein in Fünftelgrade getheiltes Thermometer angegeben. Ein in der Fig. 3 sichtbarer, horizontaler, senkrecht gegen die Schraubenspindel *V* gestellter Kanal *v* läuft in die Atmosphäre aus; er ist für gewöhnlich geschlossen und dient nach Bedarf zur Entleerung von Gas aus dem Apparat.

Als Material für die Einlagen, durch welche die Stücke *L*, *P*, *Q* in die Stahlklötze des Reibungs- und Manometerapparates dicht eingefügt wurden, hat sich Kupfer am besten bewährt.

### § 3. Messung des aus dem Apparat herausgelassenen Gases.

Zur volumetrischen Messung der zwischen je zwei Reibungsversuchen herausgelassenen Kohlensäure bedienen wir uns eines Fig. 4 dargestellten Gefässes *M*, dessen Volumen zwischen zwei Marken *m* und *m'* durch Auswägen mit Wasser zu 1154,3 ccm bestimmt war. Dieses Gefäss wurde bei *a* mittels eines dickwandigen Kautschukschlauchs mit dem Auslauf *J* am Hauptapparat verbunden. Durch den Hahn *b* kann die Communication mit der Atmosphäre hergestellt werden. Bei *c* communicirt das Gefäss durch einen mit Leinwand umnähten Kautschukschlauch mit dem (in der Figur nicht gezeichneten) offenen Gefäss *Q* einer alten Quecksilberpumpe, das mit Quecksilber gefüllt ist. Durch Heben von *Q* bei geöffnetem Hahn *b* wird *M* bis zur oberen Marke *m* mit Quecksilber gefüllt. Man schliesst *b*, windet *Q* herab und lässt nun Kohlensäure einströmen, wobei man den Druck in *M* durch passende Stellung von *Q* regulirt. Ist *M* ungefähr mit Kohlensäure gefüllt, so richtet man durch passende Einstellung von *Q* die Quecksilberkuppe in *M* auf die untere



Marke  $m'$  ein; den Druck liest man an dem mit verticaler Scala versehenen Rohr  $e$  ab, indem der mit  $m'$  auf gleichem Niveau liegende Scalenstrich vorher bestimmt ist.

$M$  wird absichtlich feucht gehalten und angenommen, dass das langsam eingeleitete Gas mit Wasserdampf gesättigt sei. Bei einigen Versuchen kam es darauf an, kleinere Dichtigkeitsänderungen hervorzubringen und zu messen. Dazu bedienten wir uns eines kleineren Messgefäßes, das von Marke zu Marke 124,6 ccm fasste; dasselbe war die eine Kugel eines Babo'schen Kugelapparates, an welchem zugleich der Druck, unter welchem das Gas stand, abgelesen wurde.

#### § 4.

Fig. 5 zeigt, wie der mit dem Manometer verbundene Reibungsapparat in dem Ring  $R$  durch die Schraube  $S$  gehalten wird. Der Ring selbst ist in einer aus der Figur verständlichen Weise an einem starken, eisernen, mit der Wand des Zimmers fest verbundenen verticalen Arm befestigt. Zum Schutz gegen eine etwaige Explosion ist an den Cylinder des Reibungsapparates mittels der Schraube  $T$  ein Rahmen befestigt, in welchen hinten und vorn dicke Spiegelglasplatten eingesetzt sind. Bei den eigentlichen Versuchen ist der ganze Apparat bis zum Griff der Schraube  $H$  in den  $22\frac{1}{2}$  Liter haltenden Kasten  $E$  aus Eisenblech mit Durchsicht zur Beobachtung der Messröhre eingesenkt. Dieser Kasten ist mit Wasser gefüllt, das durch eine Wasserheizung auf constanter Temperatur gehalten wird. Der 12 mm weite Kautschukschlauch  $F$  führt nämlich zu einem 0,9 Liter Wasser haltenden, auf dem Fussboden stehenden mit zwei Oeffnungen versehenen Blechgefäß, das durch einen untergesetzten Brenner passend erhitzt wird. In diesem Schlauch steigt das warme Wasser auf, während das kältere aus dem Tubus  $G$  durch einen zweiten Kautschukschlauch in das genannte Blechgefäß abfließt. Der erste Kautschukschlauch endigt oben in ein gläsernes Stück  $J$ , in welches ein Thermometer eingesetzt ist. Man findet leicht die Temperatur heraus, welche bei einer bestimmter Temperatur der Umgebung dieses Thermometer zeigen muss, damit das Wasser



im Kasten *E*, in welchem ein Gehölfe fortwährend einen Rührer auf und ab bewegt, auf einer bestimmten Temperatur gehalten werde. Die Temperatur dieses Bades wird durch ein in Zehntelgrade getheiltes, untersuchtes<sup>1)</sup> Thermometer angegeben, und es gelingt leicht, diese Temperatur bis auf Bruchtheile eines Zehntelgrades constant zu halten.

## § 5.

Die zu den Versuchen benutzte Kohlensäure wurde aus Marmor- und verdünnter Salzsäure entwickelt, passirte eine 20 cm dicke Schicht doppeltkohlensaurer Natrons, sodann mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke und endlich eine 30 cm dicke Schicht durch Glühen entwässerten kohlensaurer Kalis, welches etwa mitgerissene Säure zurückhielt. Die so dargestellte Kohlensäure wurde durch eine Natterer'sche Pumpe in einem Natterer'schen Recipienten verdichtet; in diesem befand sich ein leinener mit getrocknetem Gyps gefüllter Beutel zur Reinigung der Kohlensäure von den letzten Spuren Wasser. Dabei wurde so lange Kohlensäure durch den Recipienten getrieben, bis das Gas, mit Aetzkali untersucht, sich hinreichend rein erwies; erst dann wurde der Recipient oben geschlossen und etwa 300 g Kohlensäure in demselben angesammelt. Wenn bei diesem Verfahren die Theile des Entwicklungsapparates luftdicht verbunden waren, und auch die Stopfbüchse der der Pumpe gut schloss — wovon wir uns jedesmal durch einen manometrischen Versuch überzeugten —, so enthielt die Substanz im Recipienten nur  $\frac{1}{2}$ —1 pro Mille nicht durch Aetzkali absorbirbares Gas.<sup>2)</sup> Um von dieser Kohlensäure in den Versuchsapparat hinüberdestilliren zu können, er-

1) Das Thermometer wurde mit einem Normalthermometer von Alvergriat verglichen; Hr. Dr. Pernet in Sévres hatte die Güte, dieses Normalthermometer zu untersuchen und die Reduction auf das Luftthermometer anzugeben.

2) Durch Herauslassen von Gas aus dem Recipienten kann man den Luftgehalt der zurückbleibenden Substanz noch weiter verringern. Hat man mehr Luft im Recipienten, so kann man doch eine sehr reine Kohlensäure aus demselben erhalten, wenn man den Recipienten auf den Kopf stellt, die flüssige Kohlensäure herauslässt und diese verwendet.

setzten wir den gewöhnlichen Auslauf des Natterer'schen Recipienten durch einen in einen Vollconus endigenden. Das Kupferrohr *N* (Fig. 2) des Reibungsapparates endigt in einen entsprechenden Hohlconus, und beide werden durch eine Ueberfangschraube aneinandergedrückt. Darauf bringt man den Apparat, durch welchen vorher während einiger Stunden Kohlensäure geleitet ist, in den mit Eiswasser gefüllten Kasten *E*, während der Recipient Zimmertemperatur hat. Nachdem man in leicht ersichtlicher Weise die Luft im Verbindungsrohr *N* zum grössten Theil durch Kohlensäure ersetzt hat, lüftet man bei geöffneter mit Wachs gedichteter Schlusschraube des Recipienten vorsichtig die Hahnschraube *M* des Apparates, während alle Theile desselben miteinander communiciren. Da der Druck in der Messröhre, in welche Kohlensäure nur durch das Capillarrohr gelangen kann, verhältnissmässig langsam steigt, so wird das Quecksilber in der Messröhre gehoben, und man muss Acht geben, dass dasselbe nicht in die Capillare gelangt. Wächst der Druck im Apparat nicht mehr, so lässt man überdestilliren, bis der ganze Apparat mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist; man erkennt dies daran, dass der Druck im Apparat plötzlich steigt — nämlich auf die Zimmertemperatur entsprechende Tension der Kohlensäure im Recipienten. Man schliesst die Schlusschraube des Apparates, sodann die des Recipienten und nimmt den letzteren ab.

## § 6.

Nachdem der Apparat in der beschriebenen Weise mit Kohlensäure gefüllt ist, setzt man die Wasserheizung in Thätigkeit, lässt von dem eiskalten Wasser des Kastens *E* durch einen Heber ab und ersetzt dasselbe unter fortwährendem Rühren durch heisses Wasser; durch Herauslassen von Kohlensäure aus dem Apparat mittels der Schraube *H* (Fig. 2) oder *Z* (Fig. 3) verhindert man, dass der Druck zu hoch steigt. Ist man dem gewünschten Druck und der gewünschten Temperatur nahe gekommen, so legt man den Hahn des Reibungsapparates um und hebt das Quecksilber in der Messröhre über die Marke 0. Nachdem man den



Apparat einige Zeit auf der Beobachtungstemperatur erhalten hat, legt man den Hahn in die frühere Stellung um und macht den ersten Reibungsversuch, d. h. man notirt die Zeitpunkte, zu welchen die Quecksilberkuppe in der Messröhre die Marken 0, 1, 2 passirt. Man erhält so zwei unabhängige Bestimmungen des Reibungscoëfficienten und kann die Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes controliren. Die genannten Zeitpunkte wurden durch eine ans Ohr gehaltene Taschenuhr bestimmt, als Zeiteinheit  $\frac{2}{5}$  der Secunde benutzt. Nach dem Versuch notirt man die Temperatur des Bades, den Stand des Manometers und die Temperatur in dem das Manometerrohr umgebenden Mantel. Hierauf lässt man Kohlensäure in das Muassgefäß *M* (Fig. 4) ab, bis dasselbe zum grössten Theil gefüllt ist; ehe der letzte zur Füllung nöthige Rest von Kohlensäure entweicht, legt man den Hahn um und hebt dadurch das Quecksilber in der Messröhre. Während jetzt der eine Beobachter das Quecksilber in *M* genau auf die untere Marke einstellt und Druck und Temperatur des Gases abliest, macht der andere Beobachter, wie vorhin, den Reibungsversuch. Man stellt in dieser Weise bei derselben Temperatur zehn bis elf Versuche an, wobei der Druck etwa von 115 Atmosphären auf 30 sinkt. Nach Beendigung der Versuchsreihe wird von der Kohlensäure im Apparat in ein Messrohr herausgelassen und mit Aetzkali analysirt; dieses getheilte Messrohr fasst ungefähr 35 ccm und endigt in ein enges etwa 7 cm langes Röhrchen, in welchem 1 mm 0,00247 ccm entspricht.

## § 7.

Um den Reibungscoëfficienten zu berechnen, muss man gewisse Constanten des Apparates kennen, welche sich aus der Theorie des Versuchs ergeben.

Wenn das Quecksilber in der Messröhre sinkt, so nimmt der Druck, unter welchem die Kohlensäure dort steht, zu, infolge dessen wird die letztere zusammengedrückt, und das Quecksilber sinkt in der Messröhre langsamer, als wenn die Kohlensäure incompressibel wäre.

Die in der Messröhre in jedem Moment befindliche



Kohlensäure betrachten wir als unter demselben Drucke stehend.

Der Differentialquotient  $ds/dp = \varepsilon$ , wo  $s$  die Dichte,  $p$  den Druck bedeutet, ändert sich mit  $s$ ; für jeden Versuch sehen wir ihn als constant an und entnehmen seinen Werth aus den Beobachtungen über zusammengehörige Werthe von  $p$  und  $s$ .

Wir führen nun folgende Bezeichnungen ein, indem überall Gramm, Centimeter und Secunde als Einheiten gelten:

$h$  und  $h'$  die von einer beliebigen Horizontalebene vertical aufwärts gemessenen Höhen der Quecksilberkuppen in der Messröhre und in dem ringförmigen Raum zwischen  $dd'$  (Fig. 2) und dem äusseren Glasrohr,

$h_0$  und  $h'_0$  die der Marke 0 (Fig. 2) entsprechenden Werthe dieser Grössen,

$\eta$  und  $\eta'$  die entsprechenden Capillardepressionen,

$q$  und  $q'$  die Querschnitte der Messröhre und des genannten ringförmigen Raumes,

$q/q' = \delta$ ,

$p_1$  und  $p$  Druck am oberen und unteren Ende der Capillare,

$\sigma$  Dichtigkeit des Quecksilbers bei der Beobachtungstemperatur,

$s^0$  Dichtigkeit der Kohlensäure bei der Temperatur und dem Druck der Beobachtung,

$g$  Constante der Schwere,

$V$  Volumen der Messröhre von der Mündung der Capillare bis zur Quecksilberkuppe,

$V_0$  der Marke 0 entsprechender Werth von  $V$ ,

$r$  Radius der Capillare,

$l$  Länge der Capillare,

$t$  Zeit,

$\mu$  Reibungscoefficient der Kohlensäure.

Man hat:

$$(1) \quad p_1 - p = (h - h')(\sigma - s^0) \cdot g + \eta - \eta' - g l s_0 = f - g l s_0,$$

Rechnet man im Uebrigen, wie O. E. Meyer<sup>1)</sup>, indem man berücksichtigt, dass das Capillarrohr vertical steht, und

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 127. p. 253. 1866.

setzt den Gleitungscoefficienten = 0, so findet man für das bei dem Druck  $p$  gemessene Volumen  $\Omega dt$  von Kohlensäure, das in der Zeit  $dt$  durch die Capillare strömt:

$$(2) \quad \Omega dt = \frac{\pi r^4}{8\mu s} \cdot \frac{f}{l} \left( s^0 - \frac{\varepsilon f}{2} \right) \cdot dt.^1)$$

Drückt man aus, dass die Masse, welche zur Zeit  $t$  das Volumen  $V + \Omega dt$  unter dem Druck  $p$  mit der Dichte  $s$  erfüllt, nach Ablauf der Zeit  $dt$  das Volumen  $V - q dh$  unter dem Druck  $p + dp$  mit der Dichte  $s + ds$  einnimmt, so erhält man die Gleichung:

$$(3) \quad (V + \Omega dt) \cdot s = (V - q dh) \cdot (s + ds) \text{ oder: } \Omega s dt = V ds - q s dh.$$

Diese Gleichung reducirt man auf eine Differentialgleichung zwischen  $h$  und  $t$  durch die Gleichung (2) und die folgenden Beziehungen:

$$(4) \quad \begin{cases} ds = \varepsilon dp, & dp = (\sigma - s^0) \cdot g (dh' - dh), \\ qh + q'h' = qh_0 + q'h'_0, & dh' = -\delta \cdot dh, \quad V = V_0 + q(h_0 - h) \end{cases}$$

Aus dem durch einfache, aber etwas umständliche Rechnungen gefundenen Integral der Gleichung erhält man schliesslich für  $\mu$  den Ausdruck:

$$(5) \quad \mu = \frac{T(1 + \delta)(\sigma - s^0) \cdot k}{q \cdot A}.$$

Hier ist:

$$(5_a) \quad k = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot \log e \cdot g.$$

$$(5_b) \quad A = (1 + \varphi) \cdot \log \frac{a_0}{a} - (1 - \varphi) \cdot \log \frac{\psi - a}{\psi - a_0}.$$

$$(5_c) \quad a = h - h' + \eta - \eta'.$$

$a_0$  ist der der Marke  $h_0$  entsprechende Werth von  $a$ ,

$T$  die Fallzeit des Quecksilbers zwischen den benutzten Marken.

Die  $\varphi$  und  $\psi$  enthaltenden Glieder in  $A$  rühren von der Compressibilität der Kohlensäure her. Es ist:

1) Genauer ist in der Klammer  $\frac{1}{2} \varepsilon \cdot g^2 l^2 s^{02} / f^2$  hinzuzufügen, indessen kann dies Glied, wie überhaupt die Dichtigkeitsänderungen der Kohlensäure durch ihr eigenes Gewicht, bei den Versuchen vernachlässigt werden.



$$(5_d) \quad \varphi = \frac{P(\sigma - s^0) \cdot g}{q} \cdot \frac{\varepsilon}{s^0}, \quad (5_e) \quad \psi = \frac{2s^0}{\varepsilon(\sigma - s^0) \cdot g},$$

wenn

$$(5_f) \quad P = V_0(1 + \delta) + q \left( a_0 + l \cdot \frac{s^0}{\sigma - s^0} \right).$$

Für  $\varepsilon = 0$  wird  $A = \log a_0/a$ .

Bei den Dimensionen des angewandten Apparates sind die Grössen  $\varphi$  und  $a/\psi$  sehr klein und bedingen eine Correction, welche bei den Versuchen höchstens auf 5% des uncorrigirten Werthes von  $\mu$  anstieg. Diese Correction bringt man leicht an, indem man sich für die vorkommenden Werthe von  $\varepsilon$  eine Tabelle berechnet, aus welcher die Werthe von  $\varphi$  und  $\psi$  durch Interpolation zu entnehmen sind.

## § 8.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass zur Berechnung von  $\mu$  bekannt sein müssen die Werthe der Grössen  $r$ ,  $l$ ,  $q$ ,  $\delta$ ,  $\eta - \eta'$ ; sodann die Werthe von  $h$  und  $h'$ , welche den drei Marken entsprechen, und endlich  $V_0$ , welches aber nur in den Correctionsgliedern vorkommt.

$r$  wurde bestimmt, indem etwa 20 Quecksilberfäden von gemessener Länge in das Capillarrohr durch eine Luftpumpe eingezogen, gesammelt und zusammen auf einer Bunge'schen Wage gewogen wurden, welche noch die Decimilligramm mit Sicherheit angab.

$l$  wurde an einem Normalmaassstab gemessen, ebenso der Abstand der Marken auf der Messröhre. Ist  $v$  das Volumen der Messröhre zwischen den Marken, auf die sich eine Beobachtung bezieht,  $d$  deren Abstand, so ist:

$$v = q \cdot d.$$

Um  $v$  zu finden, wurde die Messröhre unten zugeschmolzen, vertical gestellt und die Quecksilbermassen bestimmt, welche dieselbe bis zu den drei Marken fasste.

$V_0$  ergab sich auch durch Auswägen mit Quecksilber.

Um  $\eta - \eta'$  zu ermitteln, setzten wir an den Auslauf  $J$  des Reibungsapparates ein mit dem Hahn  $H$  und dem 10 mm weiten Manometer  $M$  versehenes Rohr (Fig. 6) an; nachdem bei geschlossenem Hahn des Reibungsapparates die Luft in



der Messröhre passend verdünnt war, wurde die Höhendifferenz  $h - h'$  im Hauptapparat und die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen im Manometer  $M$  abgelesen. Bei diesen Versuchen war die Capillare noch nicht eingefügt, sondern durch ein weiteres Rohr ersetzt, damit die Einstellung des Quecksilbers in der Messröhre rasch erfolgte.

Die Bestimmung von  $\eta - \eta'$  ist bekannten Erfahrungen entsprechend eine sehr unsichere. Man erhält verschiedene Werthe, je nachdem die Einstellung in der Messröhre bei sinkendem oder steigendem Meniscus erfolgt, die Einstellungen ändern sich mit der Zeit und durch Erschütterungen. Den Versuchen entsprechend liessen wir die Kuppe in der Messröhre bei sinkendem Meniscus sich einstellen. Absichtlich wurde die Weite von  $dd'$  (Fig. 2) so gewählt, dass  $\eta - \eta'$  klein war. Die Aenderung von  $\eta - \eta'$ , welche eintreten muss, wenn die Luft im Apparat durch Kohlensäure ersetzt wird, haben wir vernachlässigt. Eine grössere Lichtweite des äusseren Rohres  $B$  (Fig. 2) würde erlaubt haben, den Fehler in  $\eta - \eta'$  zu verkleinern und auch sonst in mancher Beziehung vortheilhaft gewesen sein. Nach den Ergebnissen einiger Versuche mit der hydraulischen Presse über die Festigkeit von Glasröhren glauben wir, dass man ohne allzugrosse Gefahr weitere Röhren von mässiger Wandstärke verwenden kann. Bei Gelegenheit der Versuche zur Bestimmung von  $\eta - \eta'$  wurde noch constatirt, dass, wenn die Capillare durch ein Rohr von der Lichtweite der Messröhre ersetzt wurde, die Fallzeit des Quecksilbers zwischen den Marken im Vergleich zu der Fallzeit bei eingefügter Capillare eine verschwindende war.

$\delta$  wird gefunden, indem man correspondirende Werthe von  $h$  und  $h'$  bestimmt; aus diesen Beobachtungen ergeben sich auch die den Marken entsprechenden correspondirenden Werthe von  $h$  und  $h'$ .

Wir verzeichnen hierunter die für den grössten Theil der definitiven Versuche (Tab. 3—6) gefundenen Werthe der besprochenen Grössen.

	$r$	$l$		$q$	$\delta$
1. Bestimmung	0,003 604 cm	6,91 cm	zwisch. d. Marke 0 u. 1:	0,03963 cm	0,123 "
2. "	0,003 593 "	"	" " " 1 u. 2:	0,03972 "	0,429 "
Mittel:	0,003 600 cm				

$\eta - \eta' = -0,14$  cm als Mittel aus 13 Versuchen.<sup>1)</sup>

Marke	$h$	$-h'$	$h - h' + \eta - \eta' = a$
0	17,13 cm	2,46	14,53
1	14,62 "	3,52	10,96
2	12,75 "	4,32	8,29
Marke	$\log \frac{a_0}{a}$	$1 + \delta$	$\frac{1 + \delta}{q \cdot \log a_0/a} \cdot k$
0-1	0,1227	1,423	0,1491/10 <sup>6</sup>
0-2	0,2437	1,429	0,6016/10 <sup>7</sup>

Mit dem uncorrigirten Werthe von  $A (\log a_0/a)$  wurden die Reibungsversuche jedesmal vorläufig berechnet und die Correction wegen der Compressibilität der Kohlensäure nachträglich angebracht.

Um die Dichtigkeit der Substanz für jeden Versuch zu berechnen muss man das Volumen des ganzen Apparates kennen. Dazu wurde nach Beendigung der Versuche zuerst der Hauptapparat, nachdem der gläserne Theil *defg* (Fig. 2) sammt Kautschukröhrchen und Bleischeibe herausgenommen waren, mit Quecksilber ausgewogen. Der Rauminhalt des gläsernen Apparates und der Bleischeibe wurde aus dem absoluten und specifischen Gewicht dieser Theile bestimmt, das Volumen des Kautschukröhrchens durch den Gewichtsverlust desselben in Wasser ermittelt. Der für die Kohlensäure frei bleibende Raum des Manometers wurde in leicht ersichtlicher Weise durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt, die Aenderung, welche dieser Raum dadurch erfuhr, dass der Stand des Quecksilbers im Manometerrohr sich änderte, obgleich klein, berücksichtigt, die Wärmeausdehnung des ganzen Apparates und des Quecksilbers vernachlässigt. Alle Bestimmungen waren die Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Messungen.

1) Ergebnisse der einzelnen Versuche: 0,8, 2,6, 1,1, 1,7, 1,6, 1,7, 3,0, 2,1, 1,5, 1,1, 0,1, 2,7, 0,1 mm.



Es ergab sich für den für die Kohlensäure frei bleibenden Raum des Apparates, wenn das Quecksilber im Manometer am Theilstrich 200 stand, 28,16 ccm. Sinkt das Quecksilber bis an den untersten Theilstrich 550, so wird das Volumen 28,09 ccm.

Eine Fehlerquelle bringt bei der Volumenbestimmung die Anwendung des Kautschukröhrchens mit sich. Kautschuk absorbiert Kohlensäure und dehnt sich dabei beträchtlich aus. Als nach Beendigung der Versuche der Apparat auseinander genommen wurde, fand man bei *i* (Fig. 2) den Kautschuk zwischen Stahl und Glas wulstförmig hervorgequollen. Als dann das zwischen Glas und Stahl zusammengepresste Kautschukröhrchen herausgezogen wurde, vergrösserte es sein Volumen beträchtlich und nahm etwa 0,66 ccm ein. Indem es sodann in mehreren Stunden 7 mg Kohlensäure verlor, schrumpfte es auf sein ursprüngliches Volumen, nämlich 0,22 ccm zusammen. Die hieraus sich ergebende Unsicherheit in der Volumenbestimmung dürfte ein Procent gewiss nicht erreichen. Jedenfalls war die Anwendung des Kautschuks ein Fehler. Ueberhaupt ist selbstverständlich dem ganzen Apparat eine andere Form zu geben, wenn man die Dichtigkeitsbestimmung nach der von uns benutzten Methode als Hauptziel im Auge hat.

#### § 9. Prüfung der Formel (5).

Die Formel (5) für den Reibungscoefficienten  $\mu$  ist entwickelt unter der Voraussetzung, dass die Bedingungen des Poiseuille'schen Gesetzes erfüllt sind. Diese Bedingungen bestehen bekanntlich erstens darin, dass zwischen den Dimensionen des Capillarrohres und der Druckdifferenz, unter welcher die Strömung stattfindet, eine gewisse Beziehung besteht, zweitens darin, dass der Gleitungscoefficient Null sei.

Die Forderung eins ist erfüllt, wenn sich für  $\mu$  aus Formel (5) derselbe Werth ergibt, mag die Strömung unter grösserer oder kleinerer Druckdifferenz erfolgen. Sind die angewandten Triebkräfte für das benutzte Rohr zu gross, so ergibt die Strömung bei kleinerer Druckdifferenz den kleineren Werth des Reibungscoefficienten. In unserem Fall



ist daher zu untersuchen, ob die Beobachtung zwischen den Marken 0 und 1 nach Formel (5) denselben Werth von  $\mu$  ergibt, wie die Beobachtung zwischen den Marken 0 und 2.

Wir haben nun mit drei verschiedenen Capillarröhren experimentirt, deren Radien bei wenig verschiedener Länge (6—7 cm) betragen:

	Cap. I	Cap. II	Cap. III
Radius $r$	0,005 162 cm	0,003 601 cm	0,002 847 cm

Für die Capillaren II und III fand sich die Forderung eins für Druckdifferenzen entsprechend 8—14 cm Quecksilber für alle Werthe der Dichtigkeit erfüllt. Dies zeigt die folgende Tabelle, in welcher  $\mu_1'$  und  $\mu_2'$  die aus Beobachtungen bezüglich zwischen den Marken 0 und 1 und 0 und 2 sich ergebenden Werthe des uncorrigirten Reibungscoefficienten bedeuten. Die Correction wegen der Compressibilität der Kohlensäure konnte, da sie  $\mu_1'$  und  $\mu_2'$  in merklich gleicher Weise beeinflusst, hier unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 1.

Capillare II				Capillare III			
$r = 0,003\ 601\ \text{cm} \quad t = 32,6^\circ$				$r = 0,002\ 847\ \text{cm} \quad t = 32,6^\circ$			
$p$	$s$	$\mu_1' \cdot 10^6$	$\mu_2' \cdot 10^6$	$p$	$s$	$\mu_1' \cdot 10^6$	$\mu_2' \cdot 10^6$
112,5	0,832	—	—	108,8	0,802	—	—
89,4	0,750	597	600	87,8	0,724	614	619
80,5	0,670	505	509	79,9	0,650	533	537
78,0	0,590	425	429	77,8	0,570	445	449
77,3	0,511	360	353	77,6	0,498	363	369
76,9	0,431	299	301	77,0	0,421	318	309
75,9	0,348	258	262	76,2	0,344	265	268
72,4	0,266	231	230	73,0	0,267	233	234
64,1	0,191	204	205	65,4	0,192	208	206
48,8	0,119	180	184	49,1	0,112	184	182
26,3	0,053	180	178	25,6	0,043	182	181

Cap. I erfüllte hingegen unter diesen Umständen die genannte Forderung nur bei höheren Dichtigkeitsgraden der Kohlensäure.

Die Forderung zwei ist bekanntlich erfüllt, wenn weitere und engere Röhren denselben Werth des Reibungscoefficienten nach Formel (5) ergeben. Hier stellte sich nun folgende Schwierigkeit heraus.

Wie schon oben erwähnt, machte sich sehr bald bei

den Versuchen der Uebelstand bemerkbar, dass kleine fremde Theilchen in die Capillare gelangten. Dies erkannte man daraus, dass plötzlich in einer Versuchsreihe ein sehr langsames Sinken des Quecksilbers in der Messröhre beobachtet wurde, ja zuweilen die Kuppe fest stehen blieb. Wurde dann durch Oeffnen der Schraube *M* (Fig. 2) bei geschlossenem Hahn *F* des Reibungsapparates ein kräftiger Strom von Kohlensäure durch die Capillare getrieben, so erhielt man wieder normale Fallzeiten, indem offenbar das Hinderniss weggespült war. Durch Anbringung der Kugel *g* (Fig. 2) erhielten wir nun zwar eine bedeutende Verbesserung, plötzliche Störungen kamen fast gar nicht mehr vor; dass aber kleine fremde Theilchen nie ganz ausgeschlossen werden können, liegt auf der Hand. Solche Theilchen scheinen nun die Ursache der Erscheinung zu sein, dass zuweilen nach Zusammensetzung des Apparates aufeinander folgende Versuchsreihen, welche man anstellte, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, bis zu einer gewissen Grenze hin abnehmende Werthe des Reibungscoëfficienten ergaben. Da diese Erscheinung nicht immer beobachtet wurde, indem zuweilen von Anfang an constante Werthe von  $\mu$  erhalten wurden, so ist nicht anzunehmen, dass eine Aenderung der Glasoberfläche durch längere Berührung mit der Kohlensäure im Spiele sei.

Leider war es nun im Allgemeinen nicht möglich, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, so viele Versuchsreihen anzustellen, dass ganz constante Werthe der Reibung erhalten wurden. Bei längerem Gebrauch wurde es nämlich schwerer und schwerer, den Hahn des Reibungsapparates zu drehen, und schliesslich liess er sich nicht mehr handhaben, ohne frisch gefettet zu werden, wozu der Apparat auseinander genommen werden musste.

Nur zu den letzten Versuchen erhielten wir den Hahn so vortrefflich eingeschliffen, dass er in 15 Versuchsreihen mit derselben Leichtigkeit gedreht werden konnte, obgleich der Apparat bis zu 40° erwärmt wurde. Bei diesen Versuchen wurden denn auch constante Werthe für die Reibung erhalten.

Allein bei den mit den anderen Capillaren angestellten



Versuchen war dies nicht der Fall, und daher sind diese Versuche nicht genau vergleichbar.

Wir geben nichtsdestoweniger in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der uncorrigirten Werthe  $\mu'$  des Reibungscoëfficienten für 32,6°, welche die Capillaren I, II und III uns geliefert haben; diese Werthe sind durch Interpolation auf dieselben Werthe der Dichtigkeit reducirt worden. Die Correction wegen der Compressibilität der Kohlensäure konnte hier unberücksichtigt bleiben. Jedesmal sind in den Fällen, in welchen constante Werthe der Reibung nicht erreicht wurden, die Resultate der letzten Reihe gewählt, und zwar entsprechen die Zahlen für Cap. I der zweiten von zwei, die Zahlen für Cap. III der dritten von drei Versuchsreihen. Da für Cap. I die höheren Druckdifferenzen zwischen den Marken 0 und 1 ausserhalb der Gültigkeitsgrenze des Poiseuille'schen Gesetzes lagen, so sind die Reibungscoëfficienten aus den Fallzeiten zwischen Marke 1 und 2 berechnet worden. Würden selbst diese kleinen Druckdifferenzen noch zu gross sein, so würden dadurch die für den Reibungscoëfficienten erhaltenen Werthe jedenfalls zu gross ausgefallen sein.

Tabelle 2.

$s$	$t = 32,6^\circ$		
	$r = 0,00285 \text{ cm}$	$r = 0,00360 \text{ cm}$	$r = 0,00516 \text{ cm}$
	$\lambda = 0,0009$ $\mu' \cdot 10^6$	$\lambda = 0,0007$ $\mu' \cdot 10^6$	$\lambda = 0,0002$ $\mu' \cdot 10^6$
0,730	624	575	597
0,660	529	496	514
0,590	443	426	452
0,520	—	367	395
0,450	321	315	339
0,380	285	273	283
0,310	249	241	250

Wäre der Gleitungscoëfficient von 0 verschieden, so müssten die Zahlen in jeder Horizontalreihe der Tabelle von links nach rechts hin wachsen, was durchaus nicht der Fall ist. Obgleich daher aus den angeführten Gründen die Frage der Gleitung durch die vorstehenden Versuche nicht streng entschieden ist, so sprechen dieselben doch nicht für die Existenz einer solchen. Da nun ausserdem für Gase von



Atmosphärendruck der Gleitungscoefficient unmerklich ist und mit abnehmender Dichte abnimmt, da ferner in der gas-theoretischen Erklärung der Gleitung<sup>1)</sup> nichts darauf hin- deutet, dass diese bei höheren Dichtigkeitsgraden mit wach-sender Dichte zunähme, so haben wir den Gleitungscoeffi- zienten = 0 angenommen und nach Formel (5) gerechnet.

## § 10.

Wir stellen nun in den folgenden Tabellen die Ergeb-isse unserer definitiven Versuche zusammen.  $\lambda$  bedeutet überall den Luftgehalt der benutzten Kohlensäure in Volu- enprocenten, wie ihn die Analyse mit Aetzkali ergab;  $t$  die- emperatur in Centigraden nach dem Luftthermometer,  $p$  en Druck in dem p. 392 angegebenen Maasse (ungefähr in- tmosphären),  $s$  die Dichte,  $\mu$  den Reibungscoefficienten im- . G.-S. System. Der noch nicht wegen der Compressibi- tät der Kohlensäure corrigirte Werth des Reibungscoeffi- zienten ist durch  $\mu'$  bezeichnet.

Die Tabellen 3—6 enthalten die directen Ergebnisse der- berhalb der kritischen Temperatur mit Capillare II ange- ellten definitiven Messungen; alle in diesen Tabellen ange- ebenen Werthe von  $\mu'$  sind genau vergleichbar, weil der- apparat schon constante Werthe für die Reibung ergab. Vo dies nicht der Fall war (Tab. 3<sub>a</sub> und 4), sind nur die- Verthe von  $p$  und  $s$  verzeichnet.

Tabelle 3.

$t = 32,6^\circ$								
$\lambda = 0,00066$ 19. Jan. 82			3. März 82 $\lambda = 0,00083$			6. März 82 $\lambda = 0,00064$		
$p$	$s$	$\mu' \cdot 10^6$	$p$	$s$	$\mu' \cdot 10^6$	$p$	$s$	$\mu' \cdot 10^6$
112,5	0,832	—	111,3	0,811	692	114,7	0,811	696
89,4	0,750	599	89,7	0,738	584	91,4	0,741	588
80,5	0,670	507	80,5	0,662	492	80,9	0,662	502
78,0	0,590	427	78,1	0,593	429	78,2	0,588	423
77,3	0,511	357	77,6	0,516	364	77,6	0,515	367
76,9	0,431	300	77,3	0,442	308	77,2	0,434	305
75,9	0,348	260	76,4	0,367	265	76,5	0,362	261
72,4	0,266	231	73,9	0,295	229	73,9	0,287	229
64,1	0,191	205	67,6	0,220	203	67,5	0,213	199
48,8	0,119	182	—	—	—	54,7	0,140	182
26,3	0,053	179	—	—	—	—	—	—

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 340—51. 1875.

Tabelle 3.

$t = 32,6^{\circ}$					
10. Dec. 81 $\lambda$ nicht gem.		11. Dec. 81 $\lambda = 0,0010$		20. Jan. 82 $\lambda = 0,00068$	
$p$	$s$	$p$	$s$	$p$	$s$
108,9	0,798	108,8	0,802	114,0	0,813
87,2	0,785	87,8	0,724	89,0	0,728
81,0	0,668	79,9	0,650	80,5	0,655
78,2	0,597	77,8	0,570	77,8	0,564
77,5	0,524	77,6	0,498	77,1	0,474
77,2	0,449	77,0	0,421	76,7	0,397
76,7	0,378	76,2	0,344	75,1	0,316
74,1	0,297	73,0	0,287	70,5	0,244
68,2	0,223	65,4	0,192	60,2	0,168
55,8	0,148	49,1	0,112	39,9	0,092
33,9	0,072	25,6	0,043	31,8	0,067

Tabelle 4.

$t = 35^{\circ}$					
18. Februar		18. Februar		21. Februar	
$p$	$s$	$p$	$s$	$p$	$s$
116,9	0,802	116,9	0,805	116,5	0,802
94,2	0,719	94,4	0,726	94,8	0,726
86,2	0,641	86,2	0,652	86,0	0,646
82,7	0,560	83,1	0,579	83,1	0,574
81,5	0,483	81,8	0,504	81,7	0,498
80,7	0,414	81,2	0,433	80,9	0,427
78,7	0,338	79,5	0,361	79,3	0,352
74,2	0,265	76,5	0,291	75,4	0,277
63,8	0,181	68,5	0,211	67,1	0,201
46,4	0,108	54,1	0,137	52,9	0,131
38,7	0,084	33,0	0,069	31,2	0,064
32,8	0,068				

Tabelle 5.

$t = 40,3^{\circ}$								
23. Febr. $\lambda = 0,00087$			25. Febr. $\lambda = 0,00085$			2. März $\lambda = 0,00083$		
$p$	$s$	$\mu' \cdot 10^6$	$p$	$s$	$\mu' \cdot 10^6$	$p$	$s$	$\mu' \cdot 10^6$
—	—	—	115,9	0,738	585	113,7	0,724	579
—	—	—	101,2	0,664	496	101,4	0,655	502
—	—	—	95,0	0,593	428	94,4	0,586	424
—	—	—	91,6	0,519	373	91,4	0,512	356
88,5	0,417	307	89,1	0,446	317	88,8	0,439	310
85,4	0,346	267	86,4	0,372	272	86,3	0,367	270
80,2	0,277	232	82,1	0,300	240	81,6	0,299	239
70,1	0,200	204	—	—	—	—	—	—
54,5	0,130	188	—	—	—	—	—	—
31,2	0,062	171	—	—	—	—	—	—

Tabelle 6.

$t = 32,6^{\circ}$ . Grösserer Luftgehalt.					
7. März $\lambda = 0,0032$			9. März $\lambda = 0,00572$		
$p$	$s$	$\mu' \cdot 10^5$	$p$	$s$	$\mu' \cdot 10^5$
116,2	0,811	703	116,0	0,805	693
91,9	0,735	594	92,4	0,730	586
82,5	0,662	504	82,7	0,653	501
79,2	0,586	438	79,9	0,575	432
78,3	0,512	388	78,8	0,499	380
77,7	0,431	323	78,3	0,427	327
76,7	0,357	269	77,1	0,351	262
74,0	0,282	226	74,0	0,279	227
67,2	0,208	202	66,8	0,205	201
54,1	0,137	181	53,5	0,135	181

Wir reduciren nunmehr durch Interpolation alle erhaltenen Messungen auf gewisse Werthe der Dichte  $s$  und nehmen die Mittel aus den Werthen, welche die verschiedenen Reihen für  $p$  (Tab. 7) und  $\mu'$  (Tab. 8) ergeben.

Tabelle 7.

$t = 32,6^{\circ}$							Grösserer Luftgehalt	
10. Dec.	11. Dec.	19. Jan.	20. Jan.	3. März	6. März	$\bar{\lambda} =$	7. März	9. März
	$\lambda =$	$\lambda =$	$\lambda =$	$\lambda =$	$\lambda =$	$\lambda =$	$\lambda =$	$\lambda =$
	0,0010	0,00066	0,00066	0,00083	0,00064	0,00076	0,0032	0,00572
$p$							$p$	$p$
0,800	104,4	108,3	102,5	109,9	107,9	110,8	107,3	112,6
0,730	86,7	89,4	86,8	89,6	88,6	89,7	88,5	91,3
0,660	80,7	81,1	80,2	81,1	80,4	80,8	80,7	82,4
0,590	78,1	78,3	78,0	78,6	78,1	78,3	78,2	79,4
0,520	77,5	77,7	77,4	77,5	77,6	77,6	77,6	78,4
0,450	77,2	77,2	77,0	77,0	77,3	77,3	77,2	77,8
0,380	76,7	76,6	76,3	76,4	76,6	76,7	76,6	77,0
0,310	74,5	74,8	74,5	74,7	74,4	74,8	74,6	75,1
0,240	69,7	70,5	69,9	70,0	69,4	70,1	69,9	70,5
0,170	59,7	61,1	59,9	60,5	—	60,5	60,3	60,9
0,100	42,7	45,1	42,5	42,0	—	—	43,1	—



Tabelle 7.

$t = 35,0^{\circ}$					$t = 40,3^{\circ}$			
$s$	18. Feb.	21. Feb.	$\bar{p}$		23. Feb. $\lambda =$ 0,00087	25. Feb. $\lambda =$ 0,00085	2. März $\lambda =$ 0,00083	$\bar{\lambda} =$ 0,00083
	$\bar{p}$				$\bar{p}$			$\bar{p}$
0,800	116,4	115,5	114,8	115,6	—	114,3	114,9	114,6
0,730	97,1	95,5	95,9	96,2	—	100,9	102,3	101,6
0,660	88,1	87,1	87,5	87,6	—	94,9	94,8	94,9
0,590	84,0	83,6	83,7	83,8	—	91,6	91,7	91,7
0,520	82,1	82,1	82,1	82,1	—	89,2	89,2	89,2
0,450	81,1	81,3	81,2	81,2	86,9	86,7	86,8	86,8
0,380	79,8	79,8	79,9	79,8	82,9	82,7	82,4	82,7
0,310	77,0	77,4	77,1	77,2	75,9	—	—	75,9
0,240	71,2	71,7	72,0	71,6	64,3	—	—	64,3
0,170	61,3	61,4	61,6	61,4	45,3	—	—	45,3
0,100	43,8	43,5	44,0	43,9	—	—	—	—

Tabelle 8.

s	t = 32,6°				Grösserer Luftgehalt		t = 40,3°			
	19. Jan. $\lambda =$ 0,00060	3. März $\lambda =$ 0,00083	6. März $\lambda =$ 0,00064	$\bar{\lambda} =$ 0,00071	$\lambda =$ 0,0032	$\lambda =$ 0,0057	23. Feb. $\lambda =$ 0,00087	25. Feb. $\lambda =$ 0,00085	2. März $\lambda =$ 0,00083	$\bar{\lambda} =$ 0,00083
	$\mu \cdot 10^6$			$\bar{\mu} \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^6$		$\mu \cdot 10^6$			$\bar{\mu} \cdot 10^6$
0,800	—	676	679	678	687	686	—	—	—	—
0,730	576	574	576	575	588	586	—	575	586	581
0,660	497	490	500	496	502	509	—	492	508	500
0,590	427	426	425	426	441	445	—	426	429	428
0,520	363	367	371	367	393	394	—	374	363	369
0,450	314	314	317	315	338	344	—	320	317	319
0,380	275	272	272	273	292	287	286	277	277	277
0,310	247	237	239	241	242	242	249	244	244	244
0,240	222	210	210	214	212	213	219	—	—	219
0,170	198	—	189	189	191	191	197	—	—	197
0,100	181	—	—	—	—	—	181	—	—	181

Tab. 9 und 10 enthalten die Resultate der mit tropfbar flüssiger Kohlensäure angestellten Versuche. Zunächst haben wir für Kohlensäure von 25,1° bei Drucken zwischen 70 und 105 Atmosphären die Reibung untersucht. Die dem Druck der Sättigung (65,3 Atm. nach Andrews) entsprechende Dichte entnehmen wir aus den Versuchen von Andreef<sup>1)</sup> und konnten so nach dem früher beschriebenen

1) Andreef, Lieb. Ann. 110. p. 1. 1859.

Verfahren für jeden Zustand der Substanz die Dichte ermitteln.<sup>1)</sup> Wir haben über diesen Gegenstand drei Versuchsreihen angestellt und verzeichnen die Resultate in der Art, dass wir gleich die erhaltenen Werthe von  $s$  und  $\mu$  auf gewisse Werthe des Druckes  $p$  reduciren. Auch diese Versuche, zu denen ebenfalls Capillare II diente, sind mit den übrigen völlig vergleichbar.

Tabelle 9.

$t = 25,1^\circ. \quad \lambda = 0,00044$						
$p$	$s$	$\mu \cdot 10^6$	$s$	$\mu \cdot 10^6$	$s$	$\mu \cdot 10^6$
105	0,898	822	0,894	—	—	777
95	0,873	742	0,877	—	—	740
85	0,859	705	0,856	704	—	699
75	0,826	686	0,828	654	—	660
70	0,810	629	0,808	—	—	627

Tab. 10 enthält Versuche über die Viscosität der tropfbar flüssigen Kohlensäure bei Temperaturen zwischen 5 und 30° unter dem Druck des gesättigten Dampfes (nahe.) Diese Messungen wurden mit Cap. I und II angestellt; bei den hier stattfindenden hohen Dichtigkeitsgraden folgte auch Cap. I merklich dem Poiseuille'schen Gesetz. Bei den Versuchen muss man sorgfältig darauf achten, dass am Eingang der Capillare in der Messröhre keine Gasblase auftritt, was zuweilen geschieht und eine erhebliche Abnahme der Fallzeit des Quecksilbers zur Folge hat. In der mit  $p'$  überschriebenen Columnne verzeichnen wir die Drucke der Sättigung für die betreffenden Temperaturen nach Andrews. Diese Drucke sind stets etwas kleiner, als die von uns gefundenen, was sich daraus erklärt, dass Andrews den Druck jedesmal bestimmte, wenn die Kohlensäure in seinem Apparat begann, sich zu condensiren, während unser Apparat jedesmal zum grössten Theil mit tropfbar flüssiger Kohlensäure angefüllt war. Auch Regnault<sup>2)</sup> erhielt unter diesen Umständen, unter welchen die Verunreinigung mit Luft von viel

1) Zur Messung der jedesmal aus dem Apparat herausgelassenen Kohlensäure diente bei diesen Versuchen das p. 398. beschriebene kleinere Messgefäss.

2) Regnault, Relation des expériences etc. 2. p. 618. Paris 1862.



grösserem Einfluss ist, etwas höhere Werthe des Druckes, als Andrews.

In Tab. 10<sub>a</sub> sind die Versuche durch Interpolation auf dieselben Temperaturen reducirt und die Mittel genommen.  $s$  ist aus den Beobachtungen von Andreef<sup>1)</sup> entnommen.

Tabelle 10.

Viscosität der flüssigen Kohlensäure unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes											
$r = 0,003\ 318\text{ cm}$ $\lambda = 0,0023$				$r = 0,003\ 318\text{ cm}$ $\lambda = 0,00084$				$r = 0,005\ 162\text{ cm}$ $\lambda = 0,0024$			
$t$	$p$	$p'$	$\mu \cdot 10^6$	$t$	$p$	$p'$	$\mu$	$t$	$p$	$p'$	$\mu$
4,6°	40,3	39,5	944	4,6°	40,5	40,3	896	5,1°	41,1	40,0	943
11,0°	47,0	46,5	832	10,2°	46,4	45,6	839	9,7°	46,0	45,0	869
—	—	—	—	15,0°	52,1	51,5	780	14,7°	52,0	51,0	792
19,7°	57,8	57,7	718	20,0°	58,7	58,1	716	19,7°	—	—	711
25,2°	65,8	65,5	620	25,0°	66,0	65,2	628	24,6°	65,2	64,7	630
29,5°	72,8	—	525	30,0°	74,1	—	515	29,9°	73,5	—	526

Tabelle 10<sub>a</sub>.

$t$	$s$	$\mu \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^6$
5°	0,922	937	892	945
10°	0,895	850	841	864
15°	0,864	—	780	787
20°	0,827	713	716	706
25°	0,783	624	628	622
29°	—	536	538	544

Es erübrigt noch, die Correction anzubringen, welche von der Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure herrührt und bei unserem Apparat nur für einen Theil der oberhalb der kritischen Temperatur angestellten Versuche nennenswerth ist. Setzen wir:

$$\mu = \frac{\mu'}{z},$$

so ist nach den Formeln (5):

$$z = 1 + \varphi - (1 - \varphi) \cdot \frac{\log \frac{p - a}{p - a_0}}{\log \frac{a_0}{a}}.$$

Die numerische Rechnung zeigt, dass unter den Bedingungen unserer Versuche  $z$  nicht merklich verschieden

1) Andreef, Lieb. Ann. 110. p. 1. 1859.



ch ergibt, mag man  $a$  auf die Marke eins oder die Marke zwei beziehen.

Tab. 11 gibt die Werthe von  $\kappa$  für die Tab. 8 verzeichneten Mittelwerthe von  $\mu'$  bei den Temperaturen  $32,6^\circ$  und  $40,3^\circ$  an. Wir haben in die Tabelle noch eine auf die Temperatur  $35^\circ$  bezügliche Reihe aufgenommen, welche die Mittelwerthe zweier Reihen darstellt, ebenfalls mit der Capillare II erhalten ist, aber nicht die Bedeutung der übrigen Reihen hat, weil die Reibung noch nicht ganz constante Werthe zeigte.

Tabelle 11.

$\lambda = 0,00074$				$\lambda = 0,00085$				$\lambda = 0,0032$				$\lambda = 0,0057$			
$\mu' \cdot 10^6$		$\mu' \cdot 10^6$		$\mu' \cdot 10^6$		$\mu' \cdot 10^6$		$\mu' \cdot 10^6$		$\mu' \cdot 10^6$		$\mu' \cdot 10^6$		$\mu' \cdot 10^6$	
$t=32,6^\circ$	$\kappa$	$t=35,0^\circ$	$\kappa$	$t=40,3^\circ$	$\kappa$	$t=32,6^\circ$	$\kappa$	$t=32,6^\circ$	$\kappa$	$t=32,6^\circ$	$\kappa$	$t=32,6^\circ$	$\kappa$	$t=32,6^\circ$	$\kappa$
678	1,001	—	—	—	—	687	1,001	686	1,001	—	—	—	—	—	—
575	1,002	577	1,002	581	1,001	588	1,002	586	1,002	—	—	—	—	—	—
496	1,006	502	1,004	500	1,002	502	1,005	509	1,005	—	—	—	—	—	—
426	1,027	435	1,010	428	1,005	441	1,017	445	1,012	—	—	—	—	—	—
367	1,045	375	1,021	369	1,008	393	1,030	394	1,037	—	—	—	—	—	—
315	1,036	327	1,015	319	1,009	338	1,027	344	1,021	—	—	—	—	—	—
273	1,012	292	1,010	277	1,006	292	1,013	287	1,011	—	—	—	—	—	—
241	1,007	248	1,006	244	1,004	242	1,016	242	1,006	—	—	—	—	—	—
214	1,004	218	1,004	219	1,003	212	1,004	213	1,004	—	—	—	—	—	—
189	1,003	194	1,003	197	1,003	191	—	191	—	—	—	—	—	—	—
—	—	178	—	181	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Den grössten Werth, nämlich 1,045, nimmt nach der Tabelle  $\kappa$  an für  $t=32,6^\circ$  und  $s=0,520$ . Dabei ist zu bemerken, dass wegen der äusserst starken Compressibilität der Kohlensäure in diesem Zustande der Temperatur undichte die Berechnung von  $\varepsilon = ds/dp$  und damit die von  $\kappa$  Gleichung 5<sub>a</sub> und 5<sub>b</sub> eine sehr unsichere ist. Es kommt hinzu, dass die Formel (5) für incompressible Flüssigkeit streng, für compressible nur näherungsweise gültig ist, und ihre Anwendbarkeit um so zweifelhafter wird, je stärker compressibel die Substanz ist. Daher ist aus doppeltem Grunde die Berechnung von  $\mu$  aus Strömungsversuchen mit Capillaren eine unsichere für den in Rede stehenden Zustand hoher Compressibilität.

Wir stellen endlich in der Tabelle 12 die Endresultate der ganzen Untersuchung zusammen, nämlich die den ver-

schiedenen Werthen von  $s$  entsprechenden Werthe von  $p$  und  $\mu$ , wobei wir noch einmal hervorheben, dass der mit einem \* bezeichneten,  $t = 35^\circ$  entsprechenden Reihe aus den angeführten Gründen ein verhältnissmässig geringes Gewicht beizulegen ist.

Tabelle 12.

$s$	$t = 32,6^\circ$ $\lambda = 0,00074$		$*t = 35^\circ$		$t = 40,3^\circ$ $\lambda = 0,00085$		$t = 32,6^\circ$ $\lambda = 0,0032$		$t = 32,6^\circ$ $\lambda = 0,0057$		$s$
	$p$	$\mu \cdot 10^6$	$p$	$\mu \cdot 10^6$	$p$	$\mu \cdot 10^6$	$p$	$\mu \cdot 10^6$	$p$	$\mu \cdot 10^6$	
0,800	107,3	677	115,6	—	—	—	112,6	686	114,4	685	0,800
0,730	88,5	574	96,2	576	114,6	580	91,3	587	92,4	585	0,730
0,660	80,7	493	87,6	500	101,6	499	82,4	499	83,6	506	0,660
0,590	78,2	414	83,8	431	94,9	426	79,4	433	80,4	440	0,590
0,520	77,6	351	82,1	367	91,7	366	78,4	381	79,1	379	0,520
0,450	77,2	304	81,2	322	89,2	316	77,8	329	78,6	337	0,450
0,380	76,6	270	79,8	289	86,8	275	77,0	288	77,6	284	0,380
0,310	74,6	239	77,2	247	82,7	243	75,1	241	75,5	241	0,310
0,240	69,9	213	71,6	217	75,9	218	70,5	211	70,6	212	0,240
0,170	60,3	188	61,4	193	64,3	196	60,8	190	60,9	190	0,170
0,100	43,1	—	43,9	177	15,3	180	—	—	—	—	—

$t = 25,1^\circ$ $\lambda = 0,00044$		
$p$	$s$	$\mu \cdot 10^6$
105	0,896	800
95	0,875	741
85	0,858	703
75	0,827	665
70	0,809	628

Viscosität der flüssigen Kohlen- säure unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes $\lambda = 0,0018$		
$t$	$s$	$\mu \cdot 10^6$
5°	0,922	925
10°	0,895	852
15°	0,864	784
20°	0,827	712
25°	0,783	625
29°	—	539

## § 11. Discussion der Resultate.

Der Zusammenhang zwischen Druck und Dichte. Die Zuverlässigkeit des aus unseren Versuchen sich ergebenden Zusammenhanges zwischen Druck und Dichte wird vorzugsweise von der Zuverlässigkeit des benutzten Manometers abhängen. Wir haben nun mit drei verschiedenen Füllungen des Manometers, I, II und III gearbeitet. Die Angaben der Füllungen I und III stimmen hinreichend überein, was daraus hervorgeht, dass beide einen hinreichend übereinstimmenden Werth desjenigen Druckes ergeben, unter welchem

bei 32,6° die Substanz das Maximum der Compressibilität zeigt, bei welchem also durch Herauslassen einer bestimmten Quantität von Substanz die kleinste Druckänderung erhalten wird. Die Bestimmung dieses Druckes ist für die genannte Temperatur mit grosser Schärfe ausführbar und ist mit grosser Schärfe für die Füllungen I und II ausgeführt worden, indem bei ihnen jedesmal nur ungefähr 1,3 g Kohlensäure herausgelassen wurde. Dieser Druck ergab sich nun für Füllung I zu 77,5, für Füllung II zu 75,4. Für die Füllung III, auf welche alle Angaben der Tab. 12 sich beziehen, ist jener Druck nicht mit derselben Schärfe bestimmt worden, indem hier jedesmal ungefähr 2,1 g Kohlensäure herausgelassen wurde; er liegt nach Tab. 12 jedenfalls zwischen 76,6 und 78,2, wahrscheinlich zwischen 77,2 und 77,6. Wir schliessen daraus, dass die Angaben des Manometers bei den Füllungen I und III übereinstimmen, und dies spricht dafür, dass beide richtig sind, während die mit der Füllung II erhaltenen Angaben ungenau zu sein scheinen. Der Fehler wurde wahrscheinlich beim Einsetzen des geillten Manometerrohrs in das Quecksilber begangen, einer Operation, für welche ein verbessertes Verfahren wünschenswerth ist.

Die auf 32,6 und 35° bezüglichen Versuchsreihen können wir mit den Resultaten von Andrews<sup>1)</sup> vergleichen, ist  $\Delta$  die Dichtigkeit der Kohlensäure bei 0° und 76 cm, ihr Ausdehnungscoëfficient, so ist:

$$s = \frac{\Delta}{\epsilon(1 + \alpha t)},$$

wo  $\epsilon$  die Bedeutung hat, welche demselben von Andrews beigelegt ist. Andrews  $1/\delta$  ist unser  $p$ . In der folgenden Tab. 13 sind neben die von Andrews für gewisse Dichten erhaltenen Werthe von  $p$  die aus unseren Versuchen durch Interpolation berechneten gestellt ( $p$  berechnet). In der mit  $\Delta$  überschriebenen Columne sind die Ueberschüsse der Andrews'schen Werthe über die unsrigen verzeichnet.

1) Andrews, Phil. Trans. 2. p. 575—590. Pogg. Ann. Ergbd. 5. 64—80.



**Tabelle 13.** Vergleichung mit Andrews.

$s$	$t = 32,5^\circ$			$t = 35,0^\circ$		
	$\lambda = 0,001$ $-0,002$	$\lambda = 0,00074$	$\lambda = 0,0032$	$\lambda = 0,001$ $-0,002$	$\lambda = 0,00074$	$\lambda = 0,0032$
32,34°	0,247	71,5	70,3	+1,2	70,9	+0,6
32,46	0,282	74,0	73,0	+1,0	73,6	+0,4
32,38	0,338	76,3	75,4	+0,9	75,8	+0,5
32,48	0,550	78,5	77,5	+1,0	78,4	+0,1
32,54	0,620	79,8	78,6	+1,2	80,2	-0,4
32,75	0,684	84,9	82,6	+2,3	84,5	+0,4
35,52°	0,168	62,2	61,3	+0,9	—	—
35,48	0,236	72,5	71,6	+0,9	—	—
35,55	0,398	81,3	81,0	+0,3	—	—
35,50	0,653	89,3	88,4	+1,1	—	—
35,61	0,677	92,6	90,4	+2,2	—	—
35,55	0,718	99,6	95,8	+3,8	—	—

Fassen wir wie den auf  $32,5^\circ$  bezüglichen Theil der Tabelle ins Auge, so sehen wir, dass die  $\Delta$  für  $\lambda = 0,00074$  sämtlich positiv und etwa gleich einer Atmosphäre, für  $\lambda = 0,0032$  auch im allgemeinen positiv, aber bedeutend kleiner, nämlich etwa gleich  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre sind. Andrews gibt für seine Versuche  $\lambda$  zu 0,001 bis 0,002 an. Die Uebereinstimmung zwischen seinen und unseren Versuchen scheint danach eine befriedigende zu sein.

In der Tab. 14 haben wir neben die nach der Formel von Clausius berechneten Werthe von  $p$  die von uns beobachteten gestellt und mit  $\Delta$  den Ueberschuss jener über diese bezeichnet.

**Tabelle 14.**

Vergleichung mit der Formel von Clausius.									
$s$	$t = 32,6^\circ$			$t = 350^\circ$			$t = 40,3^\circ$		
	$p$ Claus.	$p$	$\Delta$	$p$ Claus.	$p$	$\Delta$	$p$ Claus.	$p$	$\Delta$
0,800	115,9	107,3	+ 8,6	126,1	115,6	+10,5	147,6	—	—
0,730	99,5	88,5	+11,0	108,5	96,2	+12,3	127,2	114,6	+12,6
0,660	89,4	80,7	+ 8,7	97,1	87,6	+ 9,5	113,2	101,6	+11,6
0,590	83,6	78,2	+ 5,4	90,2	83,8	+ 6,4	103,9	94,9	+ 9,0
0,520	80,8	77,6	+ 3,2	86,2	82,1	+ 4,1	97,7	91,7	+ 6,0
0,450	79,9	77,2	+ 2,7	84,3	81,2	+ 3,1	93,8	89,2	+ 4,6
0,380	79,0	76,6	+ 2,4	82,6	79,8	+ 2,8	90,0	86,8	+ 3,2
0,310	77,0	74,6	+ 2,4	79,6	77,2	+ 2,4	85,2	82,7	+ 2,5
0,240	71,7	69,9	+ 1,8	73,7	71,6	+ 2,1	77,6	75,9	+ 1,7
0,170	61,4	60,3	+ 1,1	62,6	61,4	+ 1,2	65,1	64,3	+ 0,8
0,100	43,6	43,1	+ 0,5	44,2	43,9	+ 0,3	45,5	45,3	+ 0,2

$\Delta$  ist überall positiv und wird für grössere Dichten erheblich. Wegen der Uebereinstimmung unserer Resultate mit den von Andrews nach einer ganz anderen Methode gefundenen ist es nicht wahrscheinlich, dass jene Differenzen in Beobachtungsfehlern begründet seien.

#### § 12. Fortsetzung.

Zusammenhang zwischen Viscosität und Dichte. Fig. 7 sind die Resultate der Untersuchung graphisch dargestellt, nämlich Viscositäts- und Spannungsisothermen<sup>1)</sup> die letzteren punktirt, nach der Tab. 12 verzeichnet. Die 35° entsprechenden Isothermen sind aus dem § 10 angeführten Grunde in der Figur fortgelassen.

Ueber die Viscosität, insbesondere ihren Zusammenhang mit der Dichte, ergibt sich Folgendes:

#### I. Oberhalb der kritischen Temperatur (30,9°), gasförmige Kohlensäure.

1. Dem Maximum der Compressibilität  $1/(s.dp/ds)$ , d. i. dem Minimum der Elasticität  $(s.dp/ds)$ , welches die Beobachtung ergibt, entspricht kein Minimum der Viscosität ( $\mu$ ), welche vielmehr mit wachsender Dichte in stets wachsendem Verhältniss zunimmt:

$$\left(\frac{d\mu}{ds} \text{ und } \frac{d^2\mu}{ds^2} \text{ immer positiv.}\right)$$

2. Bei der Dichte 0,1, ungefähr der 500fachen der normalen, übertrifft der Reibungscoefficient den normalen (0,000165 für 40,3°) nur um etwa 9 Proc. des letzteren.

3. Bei den Temperaturen 32,6 und 40,3° zeigt die Substanz bei gleicher Dichte wenig verschiedene Werthe von  $\mu$ , sehr verschiedene von  $p$ . Danach scheint die Viscosität mit der Dichte viel einfacher, als mit dem Druck zusammenzuhängen.

4. Der Einfluss der Temperatur auf die Viscosität bei constanter Dichte ist so klein, dass er aus den ein Tempe-

1) So nennen wir Linien, deren Abscissen den Dichten, deren Ordinaten bezüglich den Reibungscoefficienten und den Drucken proportional sind.

raturintervall von nur  $8^{\circ}$  umfassenden Beobachtungen nicht mit voller Sicherheit zu entnehmen ist. Lassen wir bei dieser Untersuchung die  $35^{\circ}$  entsprechende Reihe aus den § 10 angeführten Gründen ausser Acht, so ergeben die Versuche, dass die Viscosität mit der Temperatur langsam wächst, ungefähr in demselben Verhältniss, wie bei der gasförmigen Kohlensäure von normaler Dichte; die Isotherme für  $40,3^{\circ}$  liegt ganz oberhalb der  $32,6^{\circ}$  entsprechenden. Allein die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen unter einander sind nach Tab. 8 so gross, dass dieser Punkt aus unseren Versuchen nicht mit voller Sicherheit zu entscheiden ist. Zu einer sicheren Entscheidung müsste man entweder die Methode zur Bestimmung der Reibung verfeinern oder die Versuche auf ein grösseres Temperaturintervall ausdehnen; besonders die Anwendung des letzteren Mittels dürfte mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein.

4<sub>a</sub>. Eine kleine Vermehrung des Luftgehalts (von  $\frac{3}{4}$  auf 5 pro Mille) scheint bei gleicher Dichte den Reibungscoefficienten der Kohlensäure von  $32,6^{\circ}$  zwischen den Werthen 0,380 und 0,730 der Dichte zu vergrössern (Tab. 12). Obgleich bei den hier discutirten Versuchen der Apparat vergleichbare Werthe für die Reibung ergab, so hätten wir doch, um das eben genannte Resultat mit voller Sicherheit festzustellen, zeigen müssen, dass Kohlensäure kleineren Luftgehalts nach den mit grösserem Luftgehalt angestellten Versuchen angewandt, wieder kleinere Werthe der Reibung zeigte. Leider konnten wir diesen Controlversuch nicht anstellen, da wegen baulicher Veränderungen im Institut der Apparat abgebrochen werden musste.

## II. Tropfbar flüssige Kohlensäure.

5. Die tropfbar flüssige Kohlensäure zeigte eine weitaus kleinere Viscosität, als alle bisher untersuchten Flüssigkeiten. Der Reibungscoefficient bei  $15^{\circ}$  ist beispielsweise für Wasser 0,01146<sup>1)</sup>, für tropfbar flüssige Kohlensäure unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes, also bei einer Dichte von 0,864:

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 2. p. 394. 1877.



0,000 784; für jenes also 14,6 mal so gross, als für diese. Schon der Anblick tropfbarer, in einem Glasrohr eingeschlossener Kohlensäure, welche man bewegt, erweckt die Vermuthung, dass diese Substanz eine sehr geringe Viscosität besitze.

6. Die Viscosität der tropfbar flüssigen Kohlensäure von  $25,1^{\circ}$  wächst mit der Dichtigkeit.

Weitere Ermittlungen über den unseres Wissens bisher noch nicht untersuchten Zusammenhang zwischen Viscosität und Dichte für tropfbare Flüssigkeiten bei constanter Temperatur scheinen uns von Wichtigkeit zu sein. Man hat nämlich sehr viele Versuche angestellt über den Einfluss der Temperatur auf die Reibung tropfbarer Flüssigkeiten unter constantem Druck. Nach der unter 3 gemachten Bemerkung würde man aber den specifischen Einfluss der Temperatur durch Ermittlung ihres Einflusses bei constanter Dichte erhalten, und dazu würden Untersuchungen in der angegebenen Richtung führen.

7. Bei Dichtigkeiten, welche  $0,8$  nahe liegen, verläuft die  $25,1^{\circ}$  entsprechende Isotherme unterhalb sowohl der  $32,6^{\circ}$  als der  $15$  und  $20^{\circ}$  entsprechenden. Hieraus folgt, dass Kohlensäure von solcher Dichte, von  $15^{\circ}$  an erwärmt, ein zwischen  $20$  und  $32,6^{\circ}$  liegendes Minimum der Viscosität zeigen muss.

### § 13. Anwendung der Theorien von Poisson, Maxwell und van der Waals.

Poisson<sup>1)</sup> hat eine Theorie der Flüssigkeitsreibung gegeben, welche von der Vorstellung ausgeht, dass eine Flüssigkeit einem System gleichzeitiger Stösse gegenüber im ersten Moment nach Ablauf derselben sich wie ein isotroper fester Körper verhält. Man kann daher von den Constanten der instantanen Elasticität einer Flüssigkeit reden.

Es ist nun nach dieser Theorie die Druckcomponente  $X_z$ <sup>2)</sup> zur Zeit  $t$ , wenn die Zeit von dem Beginn der Bewegung gerechnet wird:

1) Poisson, Journ. de l'École Polytechn. 1831. 13. p. 139.

2) In der Bezeichnung von Kirchhoff Vorles. u. s. w. p. 400.

$$(6) \quad X_z = \div K \cdot \int_0^t \left( \frac{du}{dz} \right)_\omega \varphi(t-\omega) d\omega,$$

wenn  $K$  der Coëfficient der instantanen Starrheit,  $u$  die Geschwindigkeitscomponente nach der  $x$ -Axe,  $(du/dz)_\omega$  den Werth von  $du/dz$  zur Zeit  $\omega$  bedeutet und  $\varphi(x)$  für  $x=0:1$ , für  $x=\infty:0$  und schon unmerklich ist, wenn  $x$  sich von der Null nur wenig unterscheidet. Für den Fall stationärer<sup>1)</sup> Bewegung hat man:

$$X_z = \div K \cdot \frac{du}{dz} \cdot \int_0^t \varphi(t-\omega) d\omega = \div K \cdot \frac{du}{dz} \cdot \int_0^t \varphi(\lambda) d\lambda,$$

oder, da sehr bald das Integral rechterhand nach den über  $\varphi$  gemachten Voraussetzungen von der oberen Grenze unabhängig geworden ist:

$$X_z = \div K \cdot T \cdot \frac{du}{dz},$$

wo  $T$  eine Constante bedeutet.

Ist  $\mu$  der Reibungscoëfficient, so ist:

$$(7) \quad X_z = \div \mu \cdot \frac{du}{dz}, \quad \text{woraus:} \\ \mu = K \cdot T$$

$T$  nennen wir mit Maxwell den Modul der Relaxationszeit. In der Gastheorie ist, wenn das Volumen der Gasmoleküle und die Kräfte, welche dieselben aufeinander ausüben, vernachlässigt werden, nach Maxwell<sup>2)</sup>:

$$(8) \quad K = p \quad \text{daher:}$$

$$(9) \quad T = \frac{\mu}{p},$$

wenn  $p$  den Druck des Gases bedeutet. Daraus ergibt sich, dass der Modul der Relaxationszeit  $T$  bei constanter Temperatur der mittleren Weglänge proportional ist.

Nehmen wir nun in erster Annäherung den letzteren Satz auch dann noch als richtig an, wenn das Volumen der Moleküle und die Kräfte, welche sie aufeinander ausüben, berücksichtigt werden, so können wir für diesen Fall einen

1) oder nicht zu rasch variabler.

2) Maxwell, Phil. Mag. 35. (4) p. 210. 1868.



theoretischen Werth des Reibungscoefficienten  $\mu$  aufstellen, in welchem nur  $K$  unbekannt bleibt.

Bezeichnen wir nämlich für die Temperatur  $t$  durch  $l$  die mittlere Weglänge,  $T$  den Modul der Relaxationszeit,  $N$  die Anzahl der Molecüle in der Raumeinheit,  $S$  die Dichtigkeit,  $\mu$  den Reibungscoefficienten

für den Druck  $p$ , durch dieselben mit dem Index Null versehenen Buchstaben dieselben Grössen für den Druck  $P$  einer Atmosphäre; durch  $v$  das Volumen einer Gasmasse beim Druck  $p$ , durch  $b$  das vierfache des von den Molecülen dieser Masse wirklich eingenommenen Raumes (van der Waals), indem in beiden Fällen als Einheit des Volumens das Volumen dieser Gasmasse bei  $0^\circ$  und dem Druck  $P$  gilt; sei endlich  $d$  die normale Dichte des Gases, so hat man:

$$(10) \quad T = T_0 \cdot \frac{l}{l_0}$$

nach der gemachten Voraussetzung,

$$(11) \quad l = l_0 \cdot \frac{N_0}{N} \cdot \frac{v - b}{v}$$

nach van der Waals. ( $v > 2b$ ).

Daraus, indem:  $v = \frac{d}{s}$  und  $\frac{N}{N_0} = \frac{s}{s_0}$ ,

$$(12) \quad T = T_0 \cdot \frac{s_0}{s} \cdot \left(1 - \frac{bs}{d}\right). \quad \text{Da nun:}$$

$$(13) \quad T_0 = \frac{\mu_0}{P} \quad \text{so ist:}$$

$$(14) \quad \mu = \mu_0 \cdot \frac{K}{P} \cdot \frac{s_0}{s} \cdot \left(1 - \frac{bs}{d}\right),$$

der theoretische Ausdruck für  $\mu$ , welchen wir herleiten wollten; wir wiederholen, dass er auf der durch (10) ausgesprochenen Voraussetzung beruht und gilt, solange  $v > 2b$ , oder das Volumen des Gases grösser ist als das achtfache des von den Molecülen wirklich erfüllten Raumes. Setzen wir z. B.  $b = 0,00521$ , so gilt die Formel, solange  $v > 0,00502$  oder  $s < 0,394$ .

Nach der Gleichung (14) bringt die Raumerfüllung der



Moleculäre eine Abnahme der Reibung mit wachsender Dichte hervor, also die entgegengesetzte Abweichung vom Maxwell'schen Gesetz, wie die Anziehung zwischen den Moleculen (da  $1 - (bs/\Delta)$  mit wachsender Dichte abnimmt). Je nachdem die Wirkung des einen oder des anderen Factors überwiegt, wird die Reibung mit wachsender Dichte ab- oder zunehmen. Wir erinnern, dass die beiden genannten Factoren nach van der Waals auch vom Mariotte'schen Gesetz Abweichungen in entgegengesetztem Sinne hervorbringen. Wir benutzen ferner die Gleichung (14) dazu, um aus einigen der beobachteten Werthe von  $\mu$  auch  $K$  zu berechnen. Wir wählen dazu die auf  $32,6^\circ$  bezügliche Versuchreihe; setzen für diese  $b = 0,00251^1)$ ,  $\mu_0 = 0,000\ 160\ 5$  und berechnen folgende Tabelle, indem wir beachten, dass die Formel nur solange gilt, als  $s < 0,394$  ist.

Tabelle 15.

$t = 32,6^\circ$			
$s$	$\frac{\mu}{\mu_0}$	$\frac{bs}{\Delta}$	$\frac{K}{P}$
0,170	1,169	0,206	144
0,240	1,324	0,305	259
0,310	1,486	0,394	431
0,380	1,679	0,483	700

$K$  wird gewöhnlich in kg auf das Quadratmillimeter angegeben und ergibt sich in dieser Einheit für  $s = 0,380$  zu 7,21. Zur Vergleichung erinnern wir, dass für Glas der Elasticitätscoefficient ungefähr 7000, das Verhältniss <sup>Quercontraction</sup> <sub>Längedilatation</sub> ungefähr  $\frac{1}{4}$ , daher  $K$  ungefähr 2800 beträgt.  $K$  ist also für Kohlensäure von der Dichte 0,380 etwa der 388. Theil von dem Werth dieser Grösse für Glas. Für Unschlitt ist nach Versuchen von einem von uns<sup>2)</sup> der Elasticitätscoefficient  $\frac{1}{461}$  von dem des Glases. Daher ist  $K$  für Kohlensäure von der Dichte 0,380 etwas grösser als für Unschlitt.

1) Van der Waals, Diss. p. 77.

2) Warburg, Pogg. Ann. 136. p. 205. 1869.

Der Modul der instantanen Compressionselasticität (des Reciproken der instantanen Compressibilität) bleibt unbekannt. Man könnte auf den ersten Blick meinen, dass derselbe mit dem Modul der definitiven oder wirklichen Compressionselasticität identisch sein müsse; indess ist z. B. für ein ideales Gas dieser nur  $\frac{3}{2}$ mal so gross, als jener, wie Maxwell<sup>1)</sup> aus der kinetischen Theorie bewiesen hat.

Freiburg i. B., 17. April 1882.

### III. *Untersuchungen über die Spectra der Kohlenverbindungen; von K. Wesendonck.*

(Nach des Verfassers Inaugural-Dissertation bearbeitet.)

Die bedeutende Stellung, welche das Element Kohlenstoff im Reiche der Natur einnimmt, die ebenso merkwürdigen und glänzenden wie theoretisch interessanten Spectralerscheinungen, welche er darbietet, seine Beziehungen zu wichtigen kosmischen Phänomenen, besonders durch die Beobachtung der Spectren der Cometen und der dem sogenannten vierten Typus angehörigen Sterne enthüllt, lassen uns leicht begreifen, warum eine grössere Anzahl hervorragender Forscher mit vielem Eifer sich dem Studium der Spectren des Kohlenstoffs gewidmet hat, und bereits eine stattliche Reihe von Arbeiten auf diesem Gebiete zu verzeichnen ist. Leider hat indessen trotz der vielen verdienstvollen und sorgfältigen Untersuchungen noch keineswegs auf alle hier in Betracht kommenden Cardinalfragen eine endgültige Antwort gegeben werden können. Im Gegentheil, wer die Literatur unseres Gegenstandes genauer betrachtet, wird wohl kaum Hrn. Prof. Pfaundler seine Zustimmung versagen können, wenn er ausführt<sup>2)</sup>, dass im allgemeinen noch wenig Uebereinstimmung über die

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) 35. p. 210. 1868.

2) Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys., bearb. von Pfaundler. 2. p. 240.

Spectren der Kohlenstoffverbindungen herrscht. Es ist daher wohl immer noch am Platze, einige Mittheilungen über eine Reihe von Versuchen über die Spectroskopie der Kohlenstoffverbindungen zu veröffentlichen, zumal der Ausgangspunkt für dieselben ein anderer ist, als bei den früheren Beobachtungen. In den folgenden Untersuchungen wurde nämlich die Aufmerksamkeit zunächst auf die Unterschiede der spectralen Erscheinungen gerichtet, welche dem eigentlichen Funken und dem von Wüllner sogenannten Büschellicht entsprechen, denjenigen beiden Entladungsarten, welche bei den übrigen Metalloiden eine so hervorragende Rolle bei der Entstehung der Spectren verschiedener Ordnungen spielen. Veranlasst wurde ich hierzu durch die Beobachtung, dass Funken, welche ein Gemisch von atmosphärischer Luft und Kohlenwasserstoffdämpfen durchsetzen, ein sehr schönes Bandenspectrum zur Folge haben, nämlich das schon vor längerer Zeit von Swan an den Flammen zahlreicher Verbindungen von der Form:



beobachtete und näher studirte Spectrum. Diese Thatsache steht im Widerspruche mit gewissen hauptsächlich von Hrn. Wüllner<sup>1)</sup> befürworteten theoretischen Anschauungen, wonach bei allen Substanzen, die solche zu liefern vermögen, dem eigentlichen Funken stets ein Linienspectrum (Spectrum II. Ordnung nach Plücker) entspricht, während die Bandenspectren dem Büschellichte ihre Entstehung verdanken. Hr. Wüllner fand diese Anschauungen bei allen von ihm untersuchten Metalloiden bestätigt, wie schon früher Ångström, der indessen die Verschiedenheit der Spectren durch chemische Veränderungen der leuchtenden Substanz erklärt, eine Ansicht, welche auch die Hrn. Helmholtz<sup>2)</sup>, der in den Linienspectren Atom-, in den Bandenspectren Molekülspectra vermuthet, Lockyer und in neuerer Zeit E. Wiedemann vertreten. Ich beschloss daher eine eingehende Untersuchung der oben genannten Erscheinungen, in der Absicht, hierdurch

1) Wüllner, Lehrb. d. Experimentalphys. 2. p. 289 u. f.

2) Helmholtz, Pogg. Ann. 160. p. 182. 1877.



zu entscheiden, ob wir es in unserem Falle wirklich mit einer Ausnahme zu thun haben. Dies erschien mir um so wünschenswerther, als die Spectren von in Geissler'schen Röhren eingeschlossenen Dämpfen noch keineswegs vielfach Gegenstand der Forschung gewesen sind<sup>1)</sup>; auch beim Kohlenstoff hat man hauptsächlich nur die Gase, Dämpfe nur nebenher, in Betracht gezogen, und doch bieten gerade in unserem Falle die zahlreichen leicht flüchtigen flüssigen Kohlenstoffverbindungen ein ausgiebiges, leicht verwendbares Material dar, dessen grosse Differenzen in Betreff der Structur der einzelnen Substanzen zugleich relativ günstige Bedingungen für die Beobachtung des Einflusses nicht nur der mit dem Kohlenstoff verbundenen Elemente, sondern auch der Art und Weise der Zusammensetzung, falls ein solcher etwa vorhanden, auf die entstehenden Spectren in Aussicht stellen.

Hr. Wüllner selbst hat eine Reihe von ausgedehnten Untersuchungen über die Spectren kohlenhaltiger in Geissler'schen Röhren eingeschlossener Gase veröffentlicht und deren Veränderungen, von minimalen Drucken an bis zum Continuirlichwerden, detaillirt beobachtet, aber keine näheren Angaben über den Zusammenhang der betreffenden Spectralerscheinungen mit den Entladungsarten gemacht, obwohl sich aus seinen Ergebnissen eine Uebereinstimmung mit der von ihm vertretenen Theorie erwarten liess. Hr. Wüllner beobachtete nämlich bei gewissen geringeren Dichten ein Bandenspectrum, das bei höheren Densitäten von einem solchen II. Ordnung abgelöst wurde, ganz so, wie dies unter anderen beim Stickstoff der Fall ist. Hr. Wüllner schreibt daher auch beide Spectren dem Elemente Kohlenstoff selbst zu, indessen ist nicht angegeben, ob das betreffende Linienspectrum nur von den Funken hervorgerufen wird. Es ist nur bemerkt, dass es bei Anwendung einer Leydener Flasche bei geringerem Druck auftritt als ohne diese. Auch die übrigen Experimentatoren haben sich nicht näher mit der betreffenden Frage beschäftigt. Es finden sich wohl An-

1) In Betreff des Historischen verweise ich auf meine Dissertation (Meyer und Müller, Berlin) p. 46 ff.

gaben über die beobachteten Arten der electricischen Entladung in diesem und jenem Falle, aber kein specielleres Eingehen in den Zusammenhang mit den verschiedenen Spectren, wie denn von ihnen überhaupt die mit der Variation der Dichte auftretenden Erscheinungen nur wenig eingehend beschrieben worden sind.

Bei den anzustellenden Untersuchungen kam es zunächst darauf an, die betreffenden Kohlendämpfe möglichst frei von Luft untersuchen, und zweitens den Druck und die Dichte innerhalb weiter Grenzen variiren zu können, wie dies bei Gasen die Luftpumpe gestattet. Die Funkenbanden sind zwar in Luft sehr gut zu beobachten, aber an ihre Stelle treten bei abnehmender Dampfdichte die Luftlinien, sodass die Untersuchung illusorisch wird. Ebenso erscheinen leicht beim Büschellichte, besonders in blauen und violetten Theilen des Spectrums, die Stickstoffbanden, sodass also die Luft nothwendig soweit entfernt werden muss, dass das ihr eigenthümliche Spectrum nicht mehr hervortreten vermag. Da Auskochen<sup>1)</sup> bei Anwendung einer Capillare, die sich indessen als nothwendig herausstellte, nur unvollkommene Resultate ergab, so brachte man die Flüssigkeiten bei möglichstem Ausschluss aller Luft in kleine Glasgefässchen, die dann in den unteren Theil einer Spectralröhre eingeführt wurden, bei der die Electroden seitlich eingeschmolzen waren. (Fig. 1 p. 432). Wollte man die gewöhnliche Form der Spectralröhre verwenden, welche für die Beobachtung des Büschellichtes in weiten Theilen geeigneter ist, so war seitlich an dem unteren Theil der Vacuumröhre ein längliches Gefäss angeschmolzen (Fig. 2 A), das alsdann zur Aufnahme des Gläschens diente. Späterhin, nachdem die Spectralröhre vollständig evacuirt und wieder von der Pumpe abgeschmolzen worden war, zersprengte man das Gläschen durch Schütteln oder Erwärmen und befreite so die Flüssigkeit, deren Dampf sich nunmehr in der ganzen Röhre verbreiten konnte. Das Leerpumpen wurde gewöhnlich so weit getrieben, dass der Strom die Röhre nicht mehr passirte, um sich von der

1) Die Details über die Anordnung der Versuche sind in der Dissertation p. 6 u. f. gegeben.



spectralanalytischen Reinheit der Vacuumröhre und der Pumpe zu überzeugen, und die Gewissheit zu erlangen, dass die entstehenden Spectren wirklich von den eingeführten Substanzen herrührten. Diese Vorsicht war keineswegs überflüssig, indem sich öfters Röhren fanden, die jedenfalls infolge vorhergehender Verunreinigungen bei sehr kleinen Drucken eigenthümliche Spectren zeigten, welche selbst nach langem Pumpen nicht verschwanden. Ich habe es auch stets vermieden, die entleerte Pumpe direct mit Flüssigkeiten in Verbindung zu setzen, da selbst trotz starker Abkühlung derselben bei den äussersten Verdünnungen die Substanzen allzureichlich in die Pumpe hinein verdampfen und sich dort in dem Schmiermittel der Hähne und Schliffstücke, in der Phosphorsäure und durch Vaporhäsion an den Glaswänden überhaupt festsetzen, von wo sie meist nur schwer wieder zu entfernen sind. Ohne dass dies geschehen, ist aber die Pumpe, will man sich vor Täuschungen bewahren, nicht weiter zu verwenden. Auch gelingt die vollständige Entfernung der Luft beim directen Auspumpen einer Flüssigkeit keineswegs leicht. So lange z. B. Wasserdampf sich in dem Apparate befand, war ich trotz langen Pumpens nicht im Stande, das Stickstoffspectrum in einer Geissler'schen Röhre zum Verschwinden zu bringen. Erst nachdem die Phosphorsäure alles Wasser absorbirt hatte, konnte dies mit Leichtigkeit geschehen. Der Grund hiervon ist wohl darin zu suchen, dass der Dampf, durch Vaporhäsion an den Glaswänden haftend, die Entfernung der diese überziehenden Lufthaut verhindert und wohl auch die intime Berührung des Quecksilbers mit den Glaswänden nicht mehr gestattet. Die Art und Weise, auf welche Hr. Lockyer<sup>1)</sup> seine Versuche mit Kohlenstofftetrachlorid anstellte, indem er direct das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss an die Sprengel'sche Pumpe anschmolz, dürfte daher kaum zu ganz einwurfsfreien Resultaten führen, selbst wenn man mit absolut chemisch reinen Präparaten operiren könnte. Um einige Flüssigkeiten noch vollständiger von Luft zu befreien, als dies auf obige Weise geschehen konnte, benutzte ich die Eigenschaft man-

1) Lockyer, Proc. Roy. Soc. 30. 1880.



cher Flüssigkeiten, in Kältemischung zu gefrieren.<sup>1)</sup> Auf die Unterschiede der in dieser Weise erhaltenen Resultate, von denen, welche die gewöhnliche Methode liefert, werde ich später eingehen.

Die Variation der Gasdichte liess sich innerhalb weiter Grenzen, wie ein Blick auf Regnault's Tabellen zeigt, dadurch herstellen, dass man einmal, um Dichtigkeiten zu erhalten,

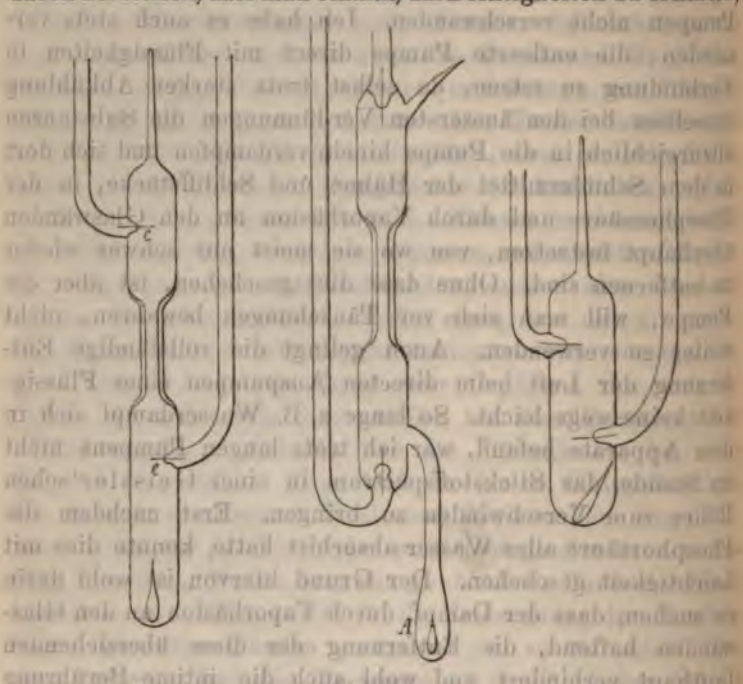


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

die geringer sind, als die der Zimmertemperatur entsprechenden, den Flüssigkeit enthaltenen Theil der Spectralröhre in Kältemischung brachte, da alsdann der Dampf nach einem bekannten Gesetze in der ganzen Röhre den der Temperatur der Kältemischung zugehörigen Druck annahm. Man ist zwar auf diese Weise nicht im Stande, bei allen angewandten Flüssigkeiten zu sehr niederen Drucken zu gelangen. Indessen ergänzen sich die verschiedenen Präparate, wie wir sehen

1) Wesendonck, Inaug.-Diss. p. 9.

werden, gegenseitig und gestatten so die Beobachtungen derselben Spectren unter den verschiedensten Bedingungen. Höhere Dichten liessen sich leicht dadurch erreichen, dass man die Spectralröhren in beliebig erwärmtes Wasser eintauchte oder in ein Luftbad brachte. Zu ersterem Behufe mussten natürlich Zuleitungsdrähte wie Electroden von dem Wasser isolirt werden, was, da ein directer Glasüberzug sich als wenig haltbar erwies, in der Weise geschah, dass man jede der Electroden mit einer ebenfalls an die Spectralröhre angeschmolzenen Glasröhre umgab, die bis über die Oberfläche des Wassers hinaufreichte und mit Quecksilber gefüllt, zur Aufnahme der Poldrähre diente (Fig. 1, 2, 3 zeigen solche Electroden). Diese Einrichtung vermeidet auch das Ueberschlagen der Funken von einer Electrode zur anderen durch die atmosphärische Luft, falls diese einander nahe stehen, und der Widerstand in der Röhre ein beträchtlicher ist, und ebenso das Ueberschlagen auf benachbarte Gegenstände. Bei den Beobachtungen war besonders darauf zu sehen, dass Capillare wie Electroden trocken waren, sobald der Strom passirte, um störende Zersetzungen von Flüssigkeitstheilen zu vermeiden. Vor allem beim Erhitzen musste mit Vorsicht verfahren werden.

Als Electricitätsquelle diente ein grösserer Ruhmkorff'scher Funkeninductor von 20 cm Funkenlänge, zeitweilig auch eine grosse Töpler'sche Maschine, die mit jenem identische spectralanalytische Resultate ergab. Die Beobachtung geschah theils mit einem kleinen Apparate von Schmidt-Hänsch, theils mit einem Steinheil'schen Spectrometer, auf dessen Tisch ein Rutherford'sches Prisma gesetzt wurde, welches bekanntlich ein sehr schönes Spectrum liefert. Der Theilkreis gestattete, je zehn Secunden direct abzulesen. Alle Beobachtungen geschahen durch Einstellung auf das Minimum, eine Reihe so gemessener Metalllinien diente dazu, um durch graphische Interpolation die Bestimmung von Wellenlängen zu ermöglichen. Um einen Begriff von den Dispersionsverhältnissen zu geben, sei bemerkt, dass die rothe Wasserstofflinie mit der Wellenlänge  $\lambda^1 = 656,2$  auf  $161^\circ 2' 40''$ ,

1) In dem Folgenden soll  $\lambda$  immer die Wellenlänge bedeuten.



während die blaue Wasserstofflinie  $\lambda = 434,3$  auf  $155^\circ 26' 10''$  fiel. Es lag keineswegs in meiner Absicht, auf die Messungen von Wellenlängen ein grosses Gewicht zu legen, da bereits mehrfach sehr exacte derartige Bestimmungen ausgeführt worden sind, besonders von Ångström und Thalén und von Watts<sup>1)</sup>, auch muss ich hier noch anführen, warum ich in dem Folgenden Druckbestimmungen fast ganz übergangen habe. Die Abhängigkeit der Spectralerscheinungen von Druck und Dichte variirt nämlich innerhalb so weiter Grenzen, je nach der Stärke der angewandten Electricitätsquelle, der Grösse der Entfernung der Electroden voneinander und wohl auch der Dimensionen der angewandten Röhren, dass eine nähere Bestimmung derselben vollständig illusorisch ist.

Die mit Dampf erfüllten, auf die oben auseinander-gesetzte Weise hergestellten Vacuumröhren zeigten in Betreff ihres äusseren Ansehens ganz dieselben Erscheinungen, wie die viel bekannteren Gasröhren. Bei geringeren Dampfdichten und niederen Drucken erfüllte das von der positiven Electrode ausgehende Büschellicht die weiten Theile vollständig und reichte bis nahe an die vom blauen Glimmlicht umgebene negative Electrode heran, von dieser durch einen dunkeln Raum getrennt. Mit zunehmender Dichte und steigendem Druck zogen sich Glimmlicht wie Büschellicht immer mehr zusammen, bis letzteres nur noch einen feinen Faden bildete, dann begannen einzelne Funken sich zu zeigen, deren Zahl rasch zunahm, und die schliesslich allein das Feld behaupteten, bis auch diese bei sehr grossen Dichten und Drucken endlich nicht mehr zu passiren vermochten. Dagegen gelang es mir niemals, das Auftreten des Glimmlichtes an beiden Electroden zu beobachten, obwohl sich das grüne Fluorescenzlicht hoher Vacua an der Kathode sehr schön zeigte bei Röhren, aus denen die Luft möglichst vollständig entfernt war. Die Farbe des Büschellichtes war dann fast gleich derjenigen des Glimmlichtes, während dieselbe sonst grauviolett war, auch zeigten sich in solch luftfreien Röhren

1) Watts, Phil. Mag. (4). 41.



häufig keine Schichten, während für gewöhnlich sehr schöne feine auftraten, die ihre concave Seite dem positiven Pole zuwandten. Diese feinen Schichten verdanken ihre Entstehung höchst wahrscheinlich der Beimischung von Stickstoff, denn sie zeigen sich besonders schön beim Cyangas und sind bei allen Kohlenwasserstoffen vorhanden, die mit Stickstoff verunreinigt sind, während sie bei vollständiger Entfernung desselben fehlen, ausgenommen in der Capillare. Bei gewöhnlichen Dampfkröhen zeigen sie sich auch in dieser sehr deutlich, aber nicht immer: das Auftreten grosser Schichten, wie sie sich bei Gasen bei starken Verdünnungen zeigen, konnte ich nicht beobachten.

Was nun die Spectralerscheinungen anbetrifft, so will ich zunächst nur diejenigen Stoffe in Betracht ziehen, in denen Kohlenstoff entweder mit Wasserstoff allein oder ausser diesem nur noch mit Sauerstoff und Stickstoff verbunden vorkommt. Ich untersuchte von solchen Stoffen Aethylalkohol, Aethyläther, Methylalkohol, Terpentinöl, Benzin, Anilin, Nitrobenzol, Diäthylamin, Naphthalin. Alle diese Substanzen gaben, wie nach früheren Beobachtungen zu erwarten, dieselben Spectren, und zwar je zwei voneinander ganz verschiedene, deren Beziehungen zu den Entladungsformen sehr bald hervortrat. Das eine davon ist das schon anfangs erwähnte Swan'sche Spectrum, das zweite ist wesentlich ein Kohlenoxydspectrum, dem Theile des Wasserstoffbandenspectrums und die D-Gruppe des Cyanspectrums beigemischt sind. Der besseren Orientirung halber gebe ich hier zunächst die Beschreibung der beiden Hauptspectren in tabellarischer Form.

Swan'sches Spectrum.

Rechts<sup>1)</sup> von der Natriumlinie beginnt es hell zu werden, und erblickt man eine matte Bande, in der ich nichts Näheres unterscheiden konnte,

dann kommt die erste Hauptbande ( $\alpha$ ) mit einer hellen, in meinem Apparate ziemlich scharf aussehenden Linie anfangend . . . . . 563,5

(für die Mitte derselben)

1) Rechts von einer gewissen Stelle des Spectrums soll in dieser Arbeit stets die Richtung nach dem blauen Ende hin bedeuten.

dann auf hellem Grunde drei andere, weniger lichtstarke Linien, von denen je die vorhergehende etwas heller als die folgende ist . . . . . 557,6 553,7 549

Hieran schliesst sich eine ziemlich helle Bande, die aber allmählich wieder sich verdunkelt, bis zu einer sehr hellen Linie . . . . . 515,5  
(für die Mitte)

der lichtstärksten im ganzen Spectrum, — in der Folge sei sie kurz die Funken- oder Flammenlinie genannt.

Auf diese folgt wiederum eine bedeutend schwächere Linie auf hellem Grunde . . . . . 511,8

Bei sehr schönem Spectrum ist noch eine dritte Linie zu erkennen.

Hieran schliesst sich eine glänzende Bande *b*, die ebenfalls allmählich verblasst, indem sie sich im dunklen Hintergrund verliert, welcher gewöhnlich die grüne Wasserstofflinie deutlich zeigt.

Weiter nach rechts erblickt man dann eine schöne Gruppe von drei Linien . . . . . 473,5 471,1 469,2

durch dunklen Hintergrund voneinander getrennt,

dann die dritte helle Bande (*c*), an deren Anfang ein schöner, fast Linie zu nennender Streifen steht . 467

Hierauf die eigentliche dritte Hauptbande — weiter nach rechts, in ziemlicher Entfernung, noch ein breiter Streifen (*d*) mit scharfem, hellem Anfange nach links hin . . . . . 431

#### Kohlenoxydspectrum.

Zuerst zwei matte, rothe Streifen, nicht ganz scharf wahrzunehmen und deshalb einigermassen schwierig messbar; ihre Lage ergab sich als befindlich zwischen

630 bis 622,7

und . . . . . 617 bis 609,5,

dann folgt die erste Hauptlinie, durch dunklen, ganz schmalen Raum von dem Streifen getrennt bei . 607,5

nach und nach verliert sich ihre Helligkeit bis . 595,7

Hieran schliesst sich ein blasserer Streif 593,6 bis 584,7



	<i>l</i>	
dann dunkler Hintergrund und ein zweiter Streifen		
zwischen . . . . .	581,7 bis	576
dann abermals dunkler Raum und ein dritter		
Streifen . . . . .	572,6 bis	567,5
dessen Anfang sich kantenförmig, besonders bei		
höherem Drucke, von dem Hintergrunde abhebt, was		
bei dem Maximum der Helligkeit kaum mehr der Fall ist.		
Nunmehr folgt die zweite Hauptlinie, an Hellig-		
keit die erste weit übertreffend . . . . .	560,5	
dann allmählich abnehmend bis . . . . .	558,6	
dann folgen die matten Streifen bis . . . . .	549,6	
dann dunkler Raum, an den ein Streifen sich an-		
schliesst . . . . .	546,8 bis	543,1
dann wieder Hintergrund und ein heller Streifen		
bei . . . . .	539,4	
der, an Lichtstärke etwas verlierend, sich zu einem		
zweiten, in drei Theile zerfallenden erstreckt mit den		
Messungen . . . . .	534,9 533,5	528,8
Hierauf folgt wieder dunkler, concav aussehender		
Hintergrund, den ein breiter heller Streifen	526,9 bis	522,2
ablöst, dessen Helligkeit von dem etwa in der Mitte		
gelegenen Maximum nach beiden Seiten hin abfällt,		
hierauf kommt wieder Hintergrund mit einer		
bei höheren Drucken verschwindenden Linie bei . .	520,6 <sup>1)</sup>	
dann endlich die hellglänzende breite dritte Haupt-		
linie . . . . .	518,9	
deren heller Theil reicht bis zu . . . . .	515,2	
und die dann in schwach erhellten Hintergrund über-		
geht, der sich erstreckt bis . . . . .	509,6	
und eine matte helle Linie bei . . . . .	513,7	
aufweist.		
Jetzt folgt wieder dunkler Hintergrund, dann		
zwei helle, etwas verbreiterte Linien bei . .	507,2 und	504,1
Dazwischen eine dunkle Linie bei . . . . .	505,5	
Nach mattem Hintergrund zeigt sich nunmehr		
eine kantenförmige dunkle Linie bei . . . . .	502,2	

1) Diese Linie fällt fast mit einer Silberlinie  $l = 520,8$  zusammen.



hierauf zwei matte helle Linien bei . 500,5 und 496,7  
dann folgt wieder dunkler Hintergrund, von einer  
sehr matten Linie durchzogen, dann eine gleichmässig  
helle Partie bis zu einem tief schwarzen Streifen un-  
mittelbar vor der vierten Hauptlinie.

Diese, von stark convexem Ansehen, beginnt bei 484,5  
ziemlich gleichmässig hell bis zu . . . . . 482,5  
dann abnehmend bis zu einem dunklen Streifen bei 478

Hierauf folgen sieben matte Streifen bis zu zwei  
etwa doppelt so breiten Linien . . . . . 467,5 und 464,5  
dazwischen eine dunkle Linie . . . . . 466,4  
dann beginnt eine breite dunkle Partie 464 bis 461,3  
gleich daneben eine helle Linie . . . . . 460,9  
dann Streifen bis kurz vor die fünfte Linie, von  
dieser durch einen vollständig schwarzen Streifen getrennt.

Die fünfte Linie selbst ist breiter und convexer als alle  
anderen, sie beginnt bei . . . . . 449,7  
und bleibt hell bis . . . . . 447,7

Nach ihr folgt eine fast ganz dunkle Partie, allmäh-  
lich gänzlich verblassend bis zu einem dunklen Streifen,  
dessen Mitte . . . . . 442,8

dann ein helleres Band . . . . . 438,9

den Anfang einer grossen säulenförmigen Partie  
bildend, dann ein schmaler dunkler Raum und ein  
zweiter Streifen bei . . . . . 437,5

beginnend, nach welchem wieder dunkler Raum  
erscheint, den eine helle Linie bei . . . . . 434,5

begrenzt. Die von da ab gerippt aussehende Säule  
beginnt nunmehr dunkler zu werden bis zu einem  
dunklen Streifen bei . . . . . 428,2

worauf eine kleinere, nur schwach sichtbare Säule  
bis . . . . . 424,1

folgt, dann eine zweite bis . . . . . 418,5

hierauf nochmals eine grössere Säule, die sich  
im dunklen Hintergrund verliert, etwa bei . . . . . 414,5

worauf der letzte deutlich wahrnehmbare helle  
Streifen folgt, bei . . . . . 412

Ich werde in dem Folgenden das wesentlich aus dem Kohlenoxydspectrum bestehende Spectrum nach dem Vorschlage von Geh. Rath Helmholtz das *cannelirte Spectrum* nennen. In Betreff der Abbildungen verweise ich auf die von Ångström und Thalén gegebenen.

Dem eigentlichen Funken, wie und wo er erschien, ob eingeschaltet zwischen Büschellicht oder allein auftretend, ob in der Capillare oder in der weiten Röhre sich zeigend, bei grossem wie bei kleinem Abstände der Electroden, entsprach stets das von Swan beschriebene Bandenspectrum, das wir in der Folge kurzweg das *Funkenspectrum* nennen wollen, obwohl es keineswegs allein von den Funken hervorgerufen wird, wie wir gleich zeigen werden. Obige Beschreibung gibt das Aussehen desselben, wie es sich mir unter meinen Versuchsbedingungen präsentierte, und wie ich es immer wieder beobachtet habe, sobald kräftige Funken auftraten, bei Dichten nur wenig grösser als diejenige, bei der sich der Funken Bahn bricht. Die Breite der Banden genau anzugeben, ist nicht thunlich, da dieselbe sehr variabel ist mit der Dichte des Dampfes und der Stärke der Funken. Das beschriebene Spectrum ist bis auf unwesentliche Differenzen in der Vertheilung der Lichtstärke ganz identisch mit demjenigen, welches der dunkle innere Kegel der Flamme eines Bunsen'schen Brenners zeigt, nur erscheinen die Banden weniger flach als in der Flamme, sondern treten anscheinend convex aus dem Gesichtsfelde gegen den Beobachter hin hervor. Die von Ångström und Thalén und anderen Beobachtern links von der Natriumlinie wahrgenommenen Linien konnte ich niemals bemerken, auch nicht bei den hellsten Spectren. Die Linien unseres Spectrums, deren Breite übrigens mit der Gasdichte und der Stärke der Funken etwas variirt, hatten, mit einem Rutherford'schen Prisma betrachtet, das Aussehen eigentlicher Linien, während in Ångström's und in Thalén's Zeichnungen dieselben auf der linken Seite scharf begrenzt, nach rechts hin dagegen sich allmählich verlierend gezeichnet sind. In einem Spectralapparate von sehr grosser Dispersion bei Anwendung von vier Rutherford'schen Prismen erschienen die betreffenden Swan'schen

Linien stets als Streifen, deren Aussehen dem in der von den schwedischen Forschern gegebenen Zeichnung näher kam, so lange das Spectrum vom Büschellichte oder von schwachen Funken hervorgerufen wurde, während bei starken Funken insbesondere die Flammenlinie auf beiden Seiten scharf begrenzt erschien. Indessen ist das Spectrum keineswegs als ein solches II. Ordnung zu betrachten, da nicht nur die meisten Linien auf hellem Grunde stehen, sondern auch im Funken wenigstens die Banden<sup>1)</sup> stets sogar früher als die Linien zu sehen sind, mit Ausnahme der Flammenlinie, welche zumeist schon vor dem Auftreten des Funkens deutlich wahrnehmbar in dem cannelirten Spectrum erscheint. Auch zeigen sich die Linien durchaus nicht im Funken am schönsten, sondern vielmehr bei den Flaschenentladungen, die ohne Ausbildung eines eigentlichen Funkens sehr glänzende Swan'sche Spectra liefern. Es gibt also in unserem Falle die lineare Entladungsform ein unbestreitbares Bandenspectrum. Wendet man eine kräftige Electricitätsquelle an, so sieht man häufig, selbst schon bei dem eigentlichen Büschellichte, in der Capillare grössere Partien des Funken-spectrums sich dem der continuirlichen Entladungen entsprechenden beimischen, besonders neben der Bande (b) auch die Bande (c) mit den vier vorhergehenden Linien. Eine Leydener Flasche in die Nebenschliessung eingeschaltet, lässt nicht nur alle Spectralerscheinungen bei viel kleineren Drucken hervortreten, den Funken und sein Spectrum nicht ausgenommen, als dies sonst der Fall ist, sondern lässt in der Capillare und weniger schön auch in einer weiteren Röhre die Swan'schen Banden neben dem cannelirten Spectrum so deutlich und glänzend hervortreten, dass sie bald über dieses dominiren und es sogar ganz in den Hintergrund drängen, lange bevor noch der eigentliche Funke auftritt. Auch im rotirenden Spiegel ist ein solcher nicht zu sehen, sondern meist ein oder mehrere die Breite der Capillare besitzende helle Streifen, auf welche ein stark in die Breite gezogenes

1) In der Zeichnung von Ångström und Thalén fehlen diese, sind aber ihrer Variabilität halber nur schwer wiederzugeben.



Band folgt oder auch nur ein solches Band, dessen Anfang bedeutend erhellt ist. Sehr oft ereignet es sich hierbei, dass die weiten Theile der Spectralröhre nur das cannelirte Spectrum zeigen, die Capillare dagegen das Swan'sche Spectrum; erscheint letzteres bei Anwendung der Flasche in einer weiten Röhre, so verbindet die Electroden ein leuchtender Strahl, der, im rotirenden Spiegel betrachtet, keinen Funken zeigt, sondern innerhalb eines breiten Lichtbandes nur einen hellen, mehr oder minder verbreiterten Streifen. Interessant ist es, zu beobachten, wie bei Anwendung einer Flasche in Nebenschliessung die beiden Spectren förmlich miteinander kämpfen. Bei sehr geringem Dichten ist auch in diesem Falle nur das Büschellichtspectrum zu sehen, indem sich mit steigender Densität sehr bald die Flammenlinie zeigt, und zwar anfangs nicht beständig gegenwärtig, sondern oft hintereinander aufblitzend und ebenso die bald hinzutretenden übrigen Theile des Funkenspectrums, bis dass bei weiterer Ausbildung desselben das Verhältniss sich umkehrt und nunmehr das Büschellichtspectrum zu flackern beginnt, wobei seine Intensität nach und nach bis zum Verschwinden abnimmt, während die Funkenbanden still zu stehen scheinen. Am längsten erhalten sich die blauen und violetten Theile des cannelirten Spectrums, von denen bei Anwendung der Flasche fast immer die Partie in der Gegend der grossen Säule ( $\lambda = 438,9$ ) mit erscheint, sehr schön auch bei niederen Drucken die violette Gruppe  $\gamma$ . Im allgemeinen erhält man mit Hülfe der Flasche das Swan'sche Spectrum deutlicher und glänzender, die Banden sind zumeist viel breiter und schöner ausgebildet, die charakteristischen Linien, wie bereits bemerkt, schärfer erkennbar als bei der einfachen Entladung. Störend ist anfangs bei der Beobachtung das sehr variable Aussehen der Erscheinung infolge der verschieden starken Beimischung von Theilen des Büschelspectrums, auch ist es nöthig, um Täuschungen zu verhüten, genau den Verlauf der Phänomene bei allmählicher Variation der Dichte zu verfolgen. Wie aus den gegebenen Daten ersichtlich, hängt das Auftreten der Swan'schen Banden wesentlich von den durch die Röhre ent-

ladenen Electricitätsmengen ab und nicht von der besonderen Form der Entladung, auch nicht in erster Linie von der vorhandenen Dichte; der Einfluss der beiden letzteren Umstände beruht sicherlich darauf, dass ihnen entsprechend mehr oder minder grosse Quantitäten von Electricität die Röhre passiren. Sobald durch die Einheit des Querschnitts in der Einheit der Zeit eine genügend grosse Electricitätsmenge entladen wird, scheint das Funkenspectrum hervorzutreten, allein oder mit dem cannelirten gemischt, je nachdem hinreichend massenhafte Entladungen allein oder mit anderen zusammen erfolgen; die disruptive oder Funkenentladung ist nur insofern bevorzugt, als durch sie unvergleichlich grosse Electricitätsmengen in äusserst kurzer Zeit durch sehr kleine Querschnitte hindurchgeführt werden. Nähere Angaben sind bis jetzt nicht möglich, da es an den nöthigen Messungen über den Verlauf und die Bedingungen der einzelnen Entladungen fehlt, und Mittelwerthe, wie die von den Herren G. Wiedemann und Rühlmann<sup>1)</sup> gefundenen, selbstverständlich hier nicht ausreichen.

Auffallend ist, dass Sauerstoff und Stickstoff sich in keiner Weise bei den Spectren bemerkbar machen, während die Wasserstofflinien bei einigermaßen hohen Dichten sehr wohl bemerkbar sind. Anfangs, beim Entstehen und ersten Auftreten des Spectrums des Funkens fehlen auch sie ganz oder fast ganz, und könnte man leicht hierin einen Beweis dafür finden, dass das Swan'sche Spectrum einer Kohlenwasserstoffverbindung und nicht dem Kohlenstoff selbst angehört, die dann erst bei der höheren Temperatur mächtiger Entladungen zersetzt wird. Indessen ist zu bedenken, dass die Unsichtbarkeit der Wasserstofflinien auch darin begründet sein kann, dass die Fortpflanzung des Stromes nur in sehr geringem Maasse durch die frei gewordenen Wasserstoffmengen geschieht, so lange diese noch unbedeutend sind, und dass andererseits, besonders bei complicirten Verbindungen, sehr wohl Kohlenstoff frei werden kann während einer gewissen Zeit, ohne dass dies auch mit Wasserstoff der Fall ist.

1) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. 145. p. 235 u. f. 1872.



Ganz verschieden von dem Verhalten der Funken und dem der grosse Quantitäten Electricität befördernden Entladungen erwies sich im allgemeinen das Büschellicht. Anfangs schien es, als zeigten selbst die einzelnen Stoffe wesentliche Verschiedenheiten. Benzin, das ich zuerst untersuchte, gab eine sehr wenig leuchtende Büschellichterscheinung und zeigte ein fast continuirliches mattes Spectrum. Als ich dann zum Terpentin übergieng, erhielt ich eine hellere Lichterscheinung und gewahrte ein Spectrum, das aus fünf, bei schwächerem Leuchten nur aus vier Linien bestand, in Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, sämmtlich ziemlich verschiedene Linien, freilich nach dem blauen Ende hin etwas verwaschen, aber dennoch so scharfe Lichtmaxima, dass man sie nicht gut anders, denn als Linien bezeichnen konnte. In weiten Röhren vornehmlich hoben sie sich sehr entschieden, selbst wenn das Büschellicht die ganze Weite der Röhre erfüllte, von dem matterleuchteten Hintergrunde ab, der schwache Abstufungen seiner Helligkeit erkennen liess, die dem Ganzen das Ansehen von grossen Cannelirungen gaben. Diese Linien verbreiterten sich etwas, wenn die Entladungen sich verstärkten; sehr bedeutend, wenn die Dichte innerhalb der Röhre infolge Erwärmung oder Zersetzung zunahm, und erfüllten bald das ganze Gesichtsfeld, indem die anfänglichen Linien nur noch als Kanten sich darstellten, die späterhin ebenfalls verschwanden. Alsdann tritt in dem zu einem Faden zusammengezogenen Büschellichte die Funkenentladung auf und damit die Funkenbanden, zunächst *b* am deutlichsten, bald aber ist das ganze Funkenspectrum mit seiner Linie zu sehen, nebst den Wasserstofflinien, besonders den grünen. Bei weiter zunehmender Dichte verbreitern sich die Banden immer mehr, ebenso die Wasserstofflinien, und es entsteht ein schliesslich continuirliches Spectrum, in dem die Flammenlinie indessen verbreitert sichtbar bleibt.

Die nähere Structur der zwischen den Hauptlinien liegenden Partien zu erkennen, ist nur bei sehr hellen Spectren möglich bei Anwendung einer Capillare. Sind die Röhren sorgfältig hergestellt, so ist man im Stande, recht hell leuchtende Spectren zu erhalten und ziemlich viele Einzelheiten



zu erkennen, die dem Spectrum gegenüber demjenigen, welches weite Röhren zeigen, ein sehr verändertes Aussehen verleihen. Dann erkennt man mit Leichtigkeit, dass wir es der bei weitem überwiegenden Hauptsache nach mit einem Spectrum zu thun haben, wie es Kohlensäure und Kohlenoxyd zeigen, dem nur einige Theile des Bandenspectrums des Wasserstoffs<sup>1)</sup> in den brechbaren Partien beigemengt sind; so sieht man die hellsten Theile des letzteren zwischen der dritten und vierten Hauptlinie und zwischen der vierten und fünften erscheinen, ebenso weiterhin im blauen Theile nach der ersten grossen Säule eine helle Bande des Wasserstoffspectrums, mehr davon konnte ich jedoch nicht wahrnehmen. Bei hellen Spectren bemerkt man ausserdem noch eine prachtvolle violette Gruppe  $\mathcal{G}$ , nach den Bestimmungen von Watt's zwischen  $\lambda = 4220 - 4158$  gelegen, in der man jenachdem 5 - 8 helle Linien unterscheiden kann, nebst einer darauf folgenden Bande, an die sich der sogenannte letzte Streifen des Kohlenoxyds anschliesst. Diese Gruppe erscheint besonders schön beim Cyangas wie bekannt beim Durchgang grösserer Electricitätsmengen; ähnlich verhält es sich in unserem Falle. Sie ist daher nicht immer zu sehen, selbst bei stark stickstoffhaltigen Dämpfen, wie bei denen von Anilin und Nitrobenzol. Nur wenn die Röhre sehr hell leuchtet, und dann auch schön nur in der Capillare bei starken Entladungen tritt sie hervor, oft bedarf es der Anwendung der Flasche, um sie glänzend resp. überhaupt erscheinen zu machen. In Bezug auf die Helligkeit des in ihnen auftretenden Büschellichtes sind keineswegs diejenigen Vacuumröhren die schönsten, welche am vollständigsten von der Luft befreit und daher fast ausschliesslich von den betreffenden kohlenhaltigen Dämpfen erfüllt sind, denn letztere scheinen durchweg der Electricität nur sehr schwer den Durchgang zu gestatten und erst dann gehörig zu leiten

1) Wenn ich hier und in Zukunft von dem Bandenspectrum des Wasserstoffs spreche, so will ich damit nur sagen, dass ich das Auftreten des in Wasserstoffröhren bei niederen Drucken sich zeigenden Bandenspectrums bemerkt habe, ohne darüber entscheiden zu wollen, ob dasselbe dem Wasserstoff wirklich angehört oder nicht.

und infolge dessen zu leuchten, wenn ihnen ein relativ gut leitendes Gas beigemischt ist. Röhren, die so luftleer waren, dass sie die bekannten Vacuumerscheinungen der grünen Fluorescenz zeigten, lieferten auch bei höheren Temperaturen keine schönen Spectren, bei anderen jedenfalls etwas weniger luftleeren bildete sich zuerst ein schmaler Lichtcylinder, der mit fortschreitender Zersetzung sich nach und nach über die ganze Röhrenweite verbreitete und jetzt erst eine wahrhaft helle Lichterscheinung hervorrief. Wie sehr Zutritt von kleinen Mengen Luft und besonders Wasserstoff die Lichtstärke zu vermehren vermag, ohne an dem Spectrum etwas zu ändern, das zeigten mir directe Versuche.<sup>1)</sup>

Vergleicht man die bei den verschiedenen Stoffen auftretenden Spectren miteinander, so findet man sofort, dass man es stets mit ein und demselben Spectrum zu thun hat, das sich je nach den von den betreffenden Präparaten dargebotenen Bedingungen in verschiedenen Stadien zeigt. Bei dem Aether z. B. ist es nicht möglich, einen ganz geringen Dampfdruck zu erreichen und ein entsprechendes hellglänzendes Spectrum hervorzurufen, da ja seine Dampftension noch bei  $-20^{\circ}$  C. 67,49 mm nach Regnault beträgt. Andere Stoffe scheinen ein entschieden schlechtes Leitungsvermögen zu besitzen, vor allem das Benzin, in dessen Dämpfen sich selbst bei Beimischung von Wasserstoff kein helleuchtendes Büschellicht bildet. Bei ihnen wie beim Aether erhielt man daher das Spectrum in dem Zustande fast vollendeter Continuität, nur noch Andeutungen von den Hauptlinien enthaltend. Eine Röhre mit Capillare war in diesem Falle noch weniger geeignet als eine weite Röhre, da der alsdann vermehrte Leitungswiderstand den Durchgang des Stromes ganz oder fast ganz unmöglich machte. Holzgeist dagegen, der bei niederen Temperaturen mit dem Benzin fast gleiche Werthe des Dampfdruckes zeigt, gibt schon viel schönere Erscheinungen, auch bei ihm ist zwar eine Capillare nicht gut anwendbar, aber in einer weiten Röhre zeigt er ein ganz gut ausgebildetes Spectrum mit wohl zu unterscheidenden, allerdings schon etwas verbreiterten Hauptlinien. Viel ge-

1) Siehe meine Dissertation p. 27—29.



eigneter noch für die Beobachtung war dann bereits der Alkohol, welcher die Anwendung einer Capillare sehr gut gestattete und in dieser bereits ein vollkommen entwickeltes Spectrum zeigte. Als noch bedeutend günstiger erwiesen sich Nitrobenzol, Terpentinöl und Anilin, in deren Dämpfen ein sehr hell glänzendes Büschellicht auftrat, das in der Capillare oft geradezu blendend hell wurde. Ganz besonders eignete sich Anilin zu Untersuchungen, da mit demselben am leichtesten deutliche Spectren zu erzielen waren. Ganz schöne Erscheinungen erhielt man auch mit einigen festen Körpern, wie Siegelack, wenn dieselben dem Einflusse der Kathodenstrahlen bei sehr hohen Verdünnungen ausgesetzt wurden. Das Glimmlicht am negativen Pole ergab dasselbe wie das Büschellicht, nur dass die Hauptlinien *ceteris paribus* in demselben stets etwas breiter erschienen.

Wiederum tritt uns bei der Beobachtung des Büschellichtes die merkwürdige Thatsache entgegen, dass sich Stickstoff und Sauerstoff in dem cannelirten Spectrum gar nicht bemerkbar als solche machen, während der Wasserstoff sehr deutlich wahrzunehmen ist, indem, wie schon bemerkt, Theile seines Bandenspectrums zu sehen sind, daneben aber auch die drei charakteristischen Linien, besonders die grüne. Bei nicht zu starken Entladungen können diese allerdings im Anfange des Leuchtens oftmals sich sehr wenig bemerkbar machen, kommen aber infolge fortschreitender Zersetzung sehr deutlich zum Vorschein. Oft sieht man auch die drei hellsten Quecksilberlinien, falls die Vacuumröhre mit Hilfe der Quecksilberpumpe hergestellt worden, nämlich die gelbe Doppellinie wie die gelbgrüne und die indigoblaue Linie, deren Erscheinungen jedoch meist nicht von langer Dauer ist. Hervorzuheben ist hier noch, dass infolge der Zersetzung und der damit Hand in Hand gehenden Druckzunahme das Spectrum von selbst beim längeren Durchgehen des Stromes die früheren beschriebenen Wandlungen durchläuft, die sich daher auf solche Weise leicht beobachten lassen, ohne dass man nöthig hat, zu erwärmen. Doch hören die Funken sehr bald auf, lange bevor das Spectrum continuirlich geworden ist, wahrscheinlich weil sich die Elec-



troden mit Zersetzungsproducten überziehen, worauf die dunkle Farbe, die sie sehr bald annehmen, hinweist, und dann ihr Leitungsvermögen einbüßen. Störend wirkt hierbei auch in den meisten Fällen die allzu starke Trübung der Glaswände auf die Beobachtung.

Wenden wir uns nunmehr zu dem Verhalten des Büschellichtes gegenüber der von Hrn. Wüllner vertretenen Theorie, so zeigt sich sofort ein zu den Folgerungen aus derselben vollständig entgegengesetztes Verhalten. In weiten, vom Büschellichte vollständig ausgefüllten Röhren hätte man erwarten sollen, dass die Lichtmaxima des Spectrums keineswegs scharf stark abgegrenzt, sondern vielmehr als breite Banden erscheinen würden, und zwar um so verwaschener, je grösser die Dicke der leuchtenden Schicht. Aber gerade unter solchen Bedingungen sehen wir entschiedene scharf abgegrenzte, fast lineare Lichtmaxima auftreten, während in der Capillare sich diese verbreitern und weit weniger über die zwischenliegenden Partien hervorragend erscheinen. Während bei dem Wasserstoff die in der Capillare auch vor dem Erscheinen des Funkens auftretenden Linien in den weiten Theilen ganz und gar zurücktreten in Uebereinstimmung mit der Theorie, ist bei den Kohlenstoffspectren gerade das Umgekehrte der Fall, das ausgebreitete Büschellicht hat in directem Gegensatze zu den linearen Funkenentladungen das Bestreben, eng abgegrenzte Lichtmaxima im Spectrum zu erzeugen, während jene vielmehr die Tendenz zeigen, ausgedehntere Theile des Gesichtsfeldes zu erhellen. Ganz ähnlich zeigt die Capillare ein richtiges Bandenspectrum, die weiteren Theile dagegen etwas, das sich nicht gut anders denn als Linienspectrum bezeichnen lässt. Stellt man den Spalt des Spectroskops so, dass die eine Hälfte vor der Capillare, die andere vor dem weiten Theile sich befindet, so sieht man, wie sich in letzterem ein förmlicher Schatten über die hellen Partien des Capillarenspectrums legt, sodass nur die scharfen, auf der linken Seite gelegenen, die Lichtmaxima bildenden Kanten der Hauptlinien sich anscheinend fast ungeschwächt in die weiten Theile hinein fortsetzen. Recht auffallend zeigt sich das Verhalten der Spectren der

Kohlenstoffverbindungen, wenn man eine mit Kohlenwasserstoff etwas verunreinigte Wasserstoffröhre betrachtet, bei der dann in der Capillare von dem Kohlenspectrum fast nichts zu sehen ist, während in den weiten Theilen die betreffenden Hauptlinien hervortreten. Am auffallendsten erscheint das differente Verhalten des Büschellichtes gegenüber dem Funken, wenn man beide in einem und demselben Gase unter ganz gleichen Bedingungen beobachten kann. Dies ist leicht möglich in Röhren, an denen mehrere Electroden angebracht sind, deren Abstände theils sehr gross, theils sehr klein sind; dann können in ersterem Falle Funken auftreten, deren Bildung man noch durch Einschalten einer Flasche in die Nebenschliessungen erleichtern kann, während zwischen den einander näherstehenden Electroden der Stromübergang in Form von Büschellicht erfolgt. Wir erhalten dann ganz dieselben Resultate wie früher, nämlich von den Funken Banden, von dem Büschellichte Linien oder wenigstens schmale Streifen je nach den vorhandenen Bedingungen. Noch eclatantere Ergebnisse erhält man, wenn es bei Einschalten einer Flasche in die Hauptschliessung gelingt, abwechselnd Funken und Büschellicht die Capillare passiren zu lassen, wo dann ersteres die ganze Breite derselben einnimmt, während der Funken nur als feine Linie in ihr erscheint. Es ist nun zwar möglich, dass Funken und Büschellicht unter Umständen Spectren gleicher Art geben können, wenn nämlich die glühende Substanz überhaupt keine scharfen Lichtmaxima im Spectrum zu geben im Stande wäre, oder wenn etwa im Büschellichte nur ein kleiner Theil der Molecüle im Glühzustande sich befände und so scharf abgegrenzte Lichtmaxima im Spectrum lieferte, aber keineswegs kann das Büschellicht ein Spectrum mit enger abgegrenzten Lichtmaxima zeigen, als der Funke, ohne in einen directen Widerspruch mit den Wüllner'schen Betrachtungen zu gerathen. Auf einen solchen stossen wir nun aber bei den beschriebenen Erscheinungen mit aller Entschiedenheit, woraus wir schliessen müssen, dass es in keiner Weise die Verschiedenheit in der Dicke der leuchtenden Schicht ist, auf welcher das Auftreten der verschiedenen Spectren be-



ruht, wenn dieselbe auch bei den Veränderungen der Spectralerscheinung mit variirendem Druck und Dichte der leuchtenden Dämpfe eine gewisse Rolle spielen mag, sondern dass es jedenfalls chemische Differenzen sind, auf welche das entscheidende Moment fällt, und zwar scheint es mir von einiger Bedeutung zu sein, dass die Unterschiede in der chemischen Wirkung der beiden Hauptarten der Entladung hinreichend gross sind, um den Einfluss der Dicke der strahlenden Schicht so vollständig zu überwinden. Es dürfte das doch entschieden darauf hinweisen, dass die Erklärung der Spectren verschiedener Ordnung überhaupt auf Grund chemischer Differenzen keineswegs von vornherein als zu complicirt von der Hand zu weisen ist. Es erhebt sich nunmehr aber naturgemäss die Frage, welche Verbindungen, resp. Allotropieen es dann eigentlich sind, welchen die beiden Spectren ihre Entstehung verdanken. Hierauf ist bereits vielfach, und zwar keineswegs in übereinstimmender Weise Antwort zu geben versucht worden. In der Folge werde ich einige eigene einschlägige Versuche beschreiben, erst aber will ich noch zur Vergleichung mit den an Dämpfen erhaltenen Resultaten auf einige mit gasförmigen Kohlenverbindungen angestellte Experimente eingehen, und zwar wähle ich zunächst einen Kohlenwasserstoff, das Aethylengas, bei welchem sich nach den Beobachtungen Wüllner's abweichend von unseren bisherigen Resultaten in den weniger brechbaren Theilen des Spectrums vorherrschend der Wasserstoff bemerkbar macht.

Das Aethylengas wurde entsprechend den Angaben Mitscherlich's ebenso wie von H. Wüllner entwickelt und sorgfältig gewaschen, auch zur Entfernung der Luft die Apparate mehrere mal evacuirt und aufs neue gefüllt. Bei starker Verdünnung hatte das leuchtende Büschellicht ein weisslich graues Aussehen, zeigte grosse Schichten und an beiden Electroden blassblaues Glimmlicht. Mit zunehmender Dichte zogen sich die Schichten zu einer einzigen leuchtenden Masse zusammen, in der dann aber eine grosse Menge feiner Schichten wie bei den Dämpfen auftraten, welche zugleich auch die Capillare erfüllten; nach und nach mit steigender



Dichte verschwanden auch diese, die Lichterscheinung zog sich dabei zusammen und bildete einen immer dünner werdenden Cylinder, in dem schliesslich der Funke erschien und bald darauf allein übrig blieb, nach geringer weiterer Vermehrung der Dichte aber ebenfalls verschwand. Den grossen Verdünnungen entsprach ein Wasserstoffspectrum, das vollständig ausgebildet war, wie eine directe Vergleichung mit einer Wasserstoffröhre lehrte, darin traten ziemlich unbestimmt und verwaschen die Hauptlinien des Büschellichtspectrums auf, sodass das Ganze den Anblick eines mit dem der Kohle stark verunreinigten Wasserstoffspectrums darbot. Die Liniengruppe  $\vartheta$  zeigte sich anfangs nicht oder kaum merklich, trat aber bald mit zunehmender Dichte deutlich hervor. Sonst zeigte die Erscheinung anfangs wenig Veränderungen, bei dem Auftreten der feinen Schichten indessen begann der Kohlenstoff sich mehr und mehr bemerkbar zu machen. Der Wasserstoff trat zurück, und als sich dann das Büschellicht zusammen zu ziehen begann, war das Spectrum ganz identisch mit dem der Kohlenwasserstoffdämpfe bei höheren Drucken, wo dasselbe zwischen den Hauptlinien nur noch Schattirungen in der Lichtstärke zeigt, und nahm dann bei zunehmender Dichte denselben Verlauf wie dieses. Die zwischen den Hauptlinien gelegenen Einzelheiten des Kohlenspectrums waren in keinem Stadium zu bemerken, da sie von den Banden des Wasserstoffs vollständig überdeckt wurden. Der dünne Lichtcylinder wie der Funke war nur schwach leuchtend, besser liessen sie sich in einer weiten Röhre, deren Electroden nur wenige Centimeter voneinander entfernt waren, beobachten. Die Funken gaben auch hier, wo und wie sie auftraten, das bekannte Bandenspectrum, vorher zeigte sich eine fast continuirliche Lichterscheinung, in der indessen die Flammenlinie mit nach dem blauen Ende hin erhellter Umgebung klar hervortrat. Das Verhalten des von der Kohlenverbindung herrührenden Spectrums in Bezug auf die Theorie war ganz dasselbe wie bei den Dämpfen. Das Glimmlicht ergab auch hier keine bemerkenswerthe Abweichung von dem Büschellichte, abgesehen davon, dass die Hauptlinien verschwommener erschienen.

Flaschenentladungen haben denselben Effect wie bei den Dämpfen.

Hatten wir bei dem Aethylengas eine Abweichung infolge des vorwiegenden Hervortretens der Wasserstoffbanden bei aller sonstigen Uebereinstimmung zu constatiren gehabt, so zeigte sich bei der Kohlensäure eine fast vollständige Uebereinstimmung mit den Beobachtungen an Dämpfen. Das cannelirte Spectrum war bis auf die Gruppe  $\vartheta$ , welche sich niemals zeigte, und einzelne, dem Bandenspectrum des Wasserstoffs angehörigen Theile ganz identisch mit dem der Dämpfe, wie sich aus einer genauen Vergleichung, sowohl der Hauptlinien wie der zwischenliegenden Details ergab, nur trat es bei Kohlensäure besonders glänzend hervor und zeigte sich unter günstigen Bedingungen bei weitem lichtstärker, als es bei den Kohlendämpfen der Fall gewesen. Die Wandlungen des Spectrums waren ganz dieselben wie bei den Dämpfen und liessen sich hier besonders leicht verfolgen. Bildet das Büschellicht einen schmalen Cylinder, so ist das Spectrum schon fast ganz continuirlich, höchstens zeigen sich die Hauptlinien noch als Einknickungen, und erscheint bereits die Flammenlinie; sobald der Funke sich zeigt, blitzen dessen Banden auf, und zwar ganz ebenso hell und ebenso leicht wie bei den Dämpfen, falls gleichermassen leuchtende Funken auftreten, was allerdings gewöhnlich nicht der Fall ist, denn meist sieht man bei der Kohlensäure ebenso wie bei dem Aethylengas nur matte, sehr wenig glänzende Funken auftreten, die natürlich kein brillantes Spectrum liefern können. Nur daran liegt es, wenn man glaubt, dass Kohlensäure das Swan'sche Spectrum nicht zu geben vermöge. Ein eigentliches Linienspectrum wurde von dem Funken niemals hervorgerufen; wenn Wüllner ein solches beobachtet haben will, so kann es sich hier wie bei den übrigen gasförmigen Kohlenverbindungen nur auf das Auftreten einzelner Swan'scher Linien im Büschellichte beziehen, welche Erscheinung allerdings einigermaßen einem Spectrum II. Ordnung verwandt ist. Mit zunehmender Verdünnung und gleichzeitiger Ausbreitung des Büschellichtes entwickelt sich das cannelirte Spectrum immer mehr, sodass, wenn das Licht



die weite Röhre ausfüllt, dasselbe schon sehr schön und hell ist und alle Einzelheiten zeigt und von da an lange Zeit hindurch keine wesentlichen Veränderungen aufweist, die nur das blaue Ende einigermassen noch auffallend betreffen. Dagegen vermehrt sich mit zunehmender Evacuation die Helligkeit noch bedeutend; beim Erscheinen des Glimmlichtes an beiden Electroden, wobei schöne grosse Schichten in der Röhre auftreten, vermehrt sich dieselbe besonders erheblich, nimmt auch jetzt noch mit wachsender Verdünnung zu, beginnt aber dann mit dem Verschwinden der Schichten abzunehmen, wobei die zwischen den Hauptlinien gelegenen Partien ziemlich gleichmässig zurücktreten, sodass schliesslich nur noch Andeutungen der Hauptlinien und von diesem bald nur noch die 2., 3. und 4. zu sehen sind, bis zuletzt im hochgradigen Vacuum auch diese nicht mehr erscheinen. Ein minimales Linienspectrum war bei der Kohlensäure ebenso wenig wie bei Aethylen mit oder ohne Anwendung einer Flasche zu bemerken, im Vacuum zeigte sich zwar mit oder ohne letztere ein reiches Linienspectrum, aber nur dann, wenn die Glashüllen um die die Aluminiumelectroden haltenden Platindrähte gesprungen waren, und so das Platin in Mitleidenschaft bei den Spectralerscheinungen gezogen wurde. Dieses Spectrum tritt aber auch in anderen als mit kohlehaltigen Gasen gefüllten Röhren auf, sobald sich das Platin an den Electroden in dem Spectrum bemerkbar zu machen vermag. Das Verhalten des Büschellichts zur Theorie ist wiederum ganz dasselbe wie bei den Dämpfen, nur ist hier scheinbar dasselbe weniger auffallend, weil die zwischen Hauptlinien liegenden Partien selbst in weiten Röhren relativ sehr hell hervortreten. Das Spectrum der Kohlensäure, wie es eine hellleuchtende Vacuumröhre mit schönen Schichten zeigt, ist in der Tabelle etwas näher beschrieben worden; es schien mir dies nicht ganz überflüssig zu sein, da die meisten Physiker den Einzelheiten des Spectrums nur wenig Beachtung geschenkt haben. Meine Resultate stimmen mit der von Ångström und Thalén gegebenen Zeichnung recht befriedigend überein, nur zeigte sich mir das rothe Ende bedeutend weniger entwickelt. Eine



durchgeführte Vergleichung der Details ist nicht möglich, da diese nur nach Schätzungen in die Zeichnung eingetragen worden sind, und Angaben über die Bedingungen der Beobachtung fehlen.

Weiter nach rechts hin von den letzten Streifen der Tab. I = 412 liegende Andeutungen von hellen Banden entgingen der genaueren Beobachtung infolge ihrer allzu geringen Helligkeit, und zog ich sie daher nicht weiter in Betracht. Die Einzelheiten am blauen Ende sind nur bei sehr geringen Dichten sichtbar, bei grösseren verschwimmen sie ineinander, die erste grosse Säule erstreckt sich dann bis zur zweiten hin, und der letzte Streif erscheint verhältnissmässig sehr hell. Die Einschaltungen der Flasche in Neben- und Hauptschliessung hat hier wieder denselben Effect wie in früheren Fällen. Irgendwie charakteristische Veränderungen des Spectrums bei langem Durchgang des Stromes zu constatiren, gelang mir nicht, wie Hrn. Wüllner, der infolge dessen das Kohlenoxydspectrum von denen der Kohlensäure unterscheidet.

Eine merkwürdige Veränderung im Verlaufe der Erscheinungen zeigte sich, als ich ähnlich wie beim Aethylen-gase zur besseren Beobachtung der Funken bei höheren Drucken eine Röhre ohne Capillare anwandte, bei der die Enden der Aluminiumelectroden einen Abstand von etwa 3 cm besaßen. Jetzt fehlte höchst auffallenderweise das Funkenspectrum gänzlich, selbst die Flammenlinie war nicht zu bemerken, die entschiedensten Funken zeigte das cannelirte Spectrum in dem Zustande fast vollständiger Continuität, indem die Hauptlinien sich nur noch als schwache Kanten markirten, und solches trat selbst dann ein, wenn die Kohlensäure weit davon entfernt war, vollkommen trocken zu sein. Bei vergrössertem Drucke, etwa in der Nähe einer Atmosphäre, trat dann fast plötzlich ein schönes Linienspectrum hervor, das sich bald mit wachsender Dichte zu grösserem Glanze entwickelte und beginnende Verbreiterung der Linien zeigte. Die Vergleichung mit einer Sauerstoff enthaltenden Röhre, welche der Inductionstrom als Funken durchsetzte, zeigte, dass wir es mit den Linien des Sauer-

stoffspectrums zweiter Ordnung zu thun hatten. Die weite Röhre war übrigens an eine gewöhnliche Spectralröhre angeschmolzen, in welcher letzterer das Auftreten der Funkenbanden bei demselben Gase constatirt werden konnte, das sie in jener nicht gezeigt hatten. Bei niederen Drucken gab die weite Röhre mit wenig distanten Electroden keinerlei Abweichungen vom gewöhnlichen Verhalten. Andere Male habe ich bei nahestehenden Electroden zwar die Swan'schen Banden auftreten gesehen, aber nur äusserst schwach, in gar keinem Verhältnisse stehend zu der Lichtstärke, mit der sie sich in gewöhnlichen Vacuumröhren zeigen. Dieses so verschiedene Verhalten ein und desselben Gases lässt die vielfach einander widersprechenden Resultate verschiedener Beobachter begreiflich erscheinen, welche die Entladungsbedingungen nicht innerhalb genügend weiter Grenzen variirt haben. Wer vornehmlich mit einander nahestehenden Electroden experimentirt hat, kann allerdings leicht zu dem Schlusse kommen, dass die Funkenbanden nicht in reiner Kohlensäure hervorgerufen werden können, deren Auftreten indessen bei Kohlensäure in so hohem Maasse unabhängig von der Gegenwart grösserer oder geringerer Feuchtigkeitsmengen ist, dass sehr trockenes Gas die betreffenden Banden oftmals viel schöner zeigt, als wie entschieden feuchtes.

Das dritte untersuchte Gas war die Stickstoffverbindung des Kohlenstoffs, das Cyangas, welches aus Cyanquecksilber in der Verbrennungsröhre eines erst später zu beschreibenden Apparates entwickelt wurde. Bei höherem Druck ist das Licht sehr schön blau und fast einfarbig mit dem Glimmlichte und zeigt in den weiten Theilen wie in der Capillare sehr schön die feinen Schichten. Das Spectrum war der Hauptsache nach wiederum das Kohlenoxydspectrum mit verwaschenen Details bis zu dem fünften Hauptstreifen, vor welchem vier hell grünblaue Linien sich zeigen, die ich in keinem der vorhergehenden Spectren jemals wahrgenommen hatte, dann folgte ein fast dunkler Raum, in dem die entsprechenden Theile des Kohlensäurespectrums nur angedeutet waren, hierauf prachtvoll die Gruppe  $\theta$ , ohne dass indessen nach derselben sich der Streifen  $l = 412$  sehen liess.



Weiter nach rechts kamen noch ganz verschwommene, nicht näher zu beobachtende Spuren von Banden. Bei weiterer Verdünnung verblasste die blaue Farbe des Lichtcylinders und ging nach und nach in ein röthliches Grau über, wobei das Büschellicht sich mehr und mehr ausbreitete und in den weiten Theilen ebene schmale Schichten, in der Capillare gekrümmte solche, die concave Seite gegen den näher liegenden weiten Theil gewendet, auftraten. Das Spectrum änderte sich nur insofern, als Einzelheiten des Kohlensäurespectrums mehr und mehr hervortraten, und die in dem dunklen Raum gelegenen Partien besser sich zu zeigen begannen. Bei weiterem Auspumpen, wenn das graublau gewordene Glimmlicht etwa die halbe Röhre ausfüllte, zeigt sich das Kohlensäurespectrum fast vollständig, und zwar in seiner gewöhnlichen Erscheinungsweise, indem die vier grünen Linien verschwanden, und in dem dunklen Raum die erste Säule bereits klar hervorgetreten war. Daneben erschien eine Stickstoffbande noch mit einfachen hellen Streifen beginnend, auch war die sogenannte letzte Linie zu sehen, weiter nach rechts erschienen noch Andeutungen von Stickstoffbanden. Schaltet man in diesem Stadium die Flasche ein, so zeigt sich ein sehr schönes Funkenspectrum, daneben die vier grünen Linien und die  $\beta$ -Gruppe. Füllt das Glimmlicht die Röhre ganz aus, so ist das Spectrum noch immer wesentlich dasselbe, nur abgesehen davon, dass die Gruppe  $\beta$  fast ganz verschwommen aussieht. Es lagern sich dort übereinander die Banden der Kohlensäure und des Stickstoffs, von denen erstere überhaupt auch in dem blauen Theile nunmehr deutlich hervortreten. Das ganz weiss gewordene Büschellicht erscheint in tellerförmige Schichten geschieden, die bei weiterem Auspumpen indessen verschwinden, ohne dass das Spectrum sich dabei noch erheblich verändert; an Stelle der oben genannten einfachen Stickstofflinie ist aber bereits die Doppellinie getreten, dann kommen grosse Schichten; in dem nur wenig bläulicher als das Büschellicht aussehenden Glimmlicht hat sich ein hufeisenförmiger dunkler Raum gebildet, während zugleich in dem Spectrum die dem Stickstoff angehörigen Theile noch mehr hervorgetreten sind. Bei



noch weiterem Evacuiren verblasste das Büschellicht und damit sein Spectrum; ein minimales Linienspectrum zeigte sich ebenso wenig, wie bei Kohlensäure und Aethylengas.

Eigenthümlich ist bei dem Cyangas die grosse Schwierigkeit; dasselbe vollständig zu trocknen, was mir überhaupt nicht befriedigend gelang, obwohl ich das Gas vor seinem Eintreten in die Vacuumröhre tagelang über Phosphorsäureanhydrid stehen liess. Dieses Verhalten wird durch die That- sache, dass Wasser das Cyangas sehr stark absorhirt, und die Lösung sich dann von selbst zersetzt, einigermassen erklärlich.

Anschliessen will ich hieran noch einige Bemerkungen über die Erscheinungen, welche die Dämpfe von Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Bromoform und Schwefelkohlenstoff liefern, bei welchen Präparaten die Chlor-, Brom- und Schwefelspectren je als ein integrierender Bestandtheil des Spectrums neben den früher beschriebenen Erscheinungen auftreten, oft sogar diese verdrängen. Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform besitzen ein sehr schlechtes Leitungsvermögen; in Röhren mit Capillare bildete sich stets sofort ein schön grün aussehender Funken, der ein prachtvolles Zersetzungsspectrum darbot. In demselben erschienen trotz seiner grossen Helligkeit die Swan'schen Banden kaum angedeutet. Als überwiegende Hauptsache treten in dem Gesichtsfelde die Chlorlinien auf, daneben schön hell und sehr entschieden von der Umgebung sich abhebend die Flammenlinie, die in diesem Falle ganz das Ansehen einer isolirten Linie hatte, neben dieser trat auch die Bande *d* als schöner Streifen auf, ganz so, als ob wir es mit einer Metallverbindung, welche Chlorlinien im Funken zeigt, zu thun hätten. Ganz dasselbe Spectrum gab auch Chloroform, nur dass es noch die Wasserstofflinien sehr schön zeigte. In einer weiten Röhre war auch Büschellicht zu beobachten, die beiden Kohlenspectren waren besser entwickelt und zeigten je nach den Bedingungen, die früher beschriebenen Wandlungen. Bromoform<sup>1)</sup> war für die Beobachtung viel günstiger, da es

1) In meiner Mittheilung in den Monatsberichten der Berliner Aca-

den Strom sehr gut leitet und bei Anwendung einer Capillare das Büschellicht sich sehr schön ausbildet. Bei seiner Eigenschaft, leicht zu gefrieren, lassen sich mit demselben bequem sehr luftfreie Röhren herstellen, die aber trotzdem ein äusserst glänzendes Spectrum liefern, jedenfalls weil die Zersetzung sofort grössere Quantitäten Wasserstoff frei macht. Das Spectrum des letzteren ist daher neben den der Kohlenverbindungen sehr stark vertreten, ganz besonders in den minder brechbaren Theilen. Dagegen fehlt die Gruppe  $\beta$  gänzlich trotz der grossen Lichtstärke der Erscheinung. Die Bromlinien treten, wenn nicht gleich, so doch sehr schnell hinzu und heben sich deutlich selbst von den hellsten Partien des Spectrums ab. Die Veränderungen des Spectrums sind bei zunehmender Zersetzung wegen des starken Hervortretens der Wasserstoffbanden ganz analog den bei dem Aethylen gesehenen.

Ich will jetzt noch einige Versuche mittheilen die Frage betreffend, welchen Substanzen die erwähnten Kohlenspectren entsprechen. Auf die hierauf bezüglichen Ansichten früherer Beobachter gehe ich hier nicht näher ein, sondern verweise auf meine Dissertation p. 46—58, sowie auf die verschiedenen in den Beiblättern zu Wiedemann's Annalen erschienenen Berichte über den Stand der Streitfrage.

Da trotz der vielfachen Discussion unseres Themas das vorhandene Beobachtungsmaterial mir in keiner Weise eine Entscheidung der Frage nach der Zugehörigkeit der Funkenbanden zu enthalten schien, so hielt ich es nicht für ganz überflüssig, selbst mit Kohlensäure, welche äusserst sorgfältig getrocknet worden war, zu experimentiren. Ich benutzte hierzu eine Töpler'sche Pumpe mit einigen kleinen von Hagen angegebenen Modificationen versehen, welche alle Hähne und Schliffstücke, die bekanntlich zur vollständigen Dichtung geschmiert werden müssen, vermeidet und somit jede Verunreinigung mit Fettdämpfen ausschliesst. Die Spec-

demie ist der Satz: „nur zeigten sich bei letzterem die Swanschen Linien nicht,“ durch ein Versehen bei der Correctur in die Abhandlung hineingekommen und daher zu streichen.

tralröhre wurde direct an den hohen Bügel der Töpfer'schen Pumpe angeschmolzen, ebenso an die Einströmungsröhre jener ein kugelförmiges, Schwefelsäure enthaltendes Gefäss, in das ein bis fast auf den Boden reichendes Röhrchen oben eingeschmolzen worden war, an dessen Fortsetzung sich wiederum zwei Geissler'sche Glashähne angeschmolzen befanden, die mit der Phosphorsäure in Verbindung standen. Die Hähne konnten nunmehr in keiner Weise schaden, da sie ja durch Schwefelsäure von dem Entladungsraume getrennt waren. Die Kohlensäure wurde wie früher aus reinem Marmor und verdünnter Salzsäure in einem Kipp'schen Apparate entwickelt, dann in einer grossen Woulf'schen Flasche mit destillirtem Wasser gewaschen und sorgfältig getrocknet. Trotzdem erwies es sich als ausserordentlich schwierig, jede Spur von Wasserstoff im Vacuum zu entfernen. Dies gelang erst, nachdem die Apparate wiederholt mit Kohlensäure, die mindestens zwölf Stunden in Berührung mit Phosphorsäureanhydrid gestanden hatte, gefüllt und wieder evacuirt worden waren, wobei die wasserhaltige Lufthaut an den Glaswänden sich durch eine solche aus trockener Kohlensäure ersetzte. Eine solchermassen bis aufs äusserste getrocknete Röhre ergab indessen ganz die früher angegebenen Erscheinungen; sobald die entladenen Electricitätsquantitäten hinreichend gross waren, zeigten sich die Funkenbanden so schön wie zuvor, im Funken sowohl wie bei Anwendung der Flasche. Nach jedem so angestellten Versuche überzeugte man sich durch erneutes Evacuiren davon, dass die Röhre vollständig trocken geblieben war, und also auch der elektrische Strom keine Spuren von Wasserstoff aus den Electroden eingeführt hatte. Es zeigt sich also, dass das Auftreten der Swan'schen Banden, wie schon früher in anderer Hinsicht hervorgehoben, im höchsten Maasse von der vorhandenen Menge Feuchtigkeit unabhängig ist. Ergibt sich nach Liveing und Dewar die Angehörigkeit des Funken-spectrums zum Kohlenwasserstoff bei der Unmöglichkeit, mit absolut chemisch reinen Stoffen zu operiren, so zu sagen durch Elimination aus den unter verschiedenen Umständen auftretenden Spectralerscheinungen, so meine ich, liefern die



vorliegenden Versuche den unverkennbaren Beweis, dass das Funkenspectrum nicht den Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben ist. Denn wurden solche mit der Kohlensäure in die Spectralröhre eingeführt, so machten sich beständig im Vacuum die Wasserstofflinien bemerkbar, da ja selbst der stabilste derselben, wie wir sahen, im hohen Grade zersetzbar ist. Wollte man die sehr unwahrscheinliche Annahme machen, dass der Strom nur durch die Kohlensäure sich fortpflanzt, und der beigemengte Kohlenwasserstoff durch Erhitzen seitens dieser zum Leuchten gebracht werde, so ist zu bedenken, dass schon Rothglühhitze ganz ähnlich wie der electriche Funke auf Kohlenwasserstoffe wirkt, dass ausserdem noch in diesem Falle infolge der Zersetzung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff mit letzterem Verbrennungen eintreten würden, die bekanntlich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserdampf liefern können. Es wäre auch die Annahme möglich, dass sich nur infolge dessen die Wasserstofflinien nicht mehr zeigen, weil aller aus dem Wasser zersetzte Wasserstoff sich sofort mit der Kohle verbindet, die aus der Kohlensäure abgeschieden wird. Aber hierbei ist zu bedenken, dass einmal Berthelot ausdrücklich bemerkt, dass Kohlenoxyd und Wasserstoff weder im Funken noch in der Hitze Acetylen bilden, während bei der sogenannten stillen Entladung sich ein fester kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Körper abscheidet, entsprechend Thénard und Brodie. Immerhin müsste bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffs der Wasserstoff eine Zeit lang frei in der Röhre vorkommen und besonders lange im Vacuum, wo die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier Molecüle so viel geringer ist. Mir scheint, man kann die Verhältnisse betrachten, wie man will, immer gelangt man aufs neue zu der Annahme, dass, falls die Swan'schen Banden dem Kohlenwasserstoff angehören, sich im Vacuum die Wasserstofflinien zeigen müssen. Bildete sich wirklich eine Verbindung innerhalb der Röhre, so könnten ausserdem die Funkenbanden erst nach einiger Zeit in ihrem vollem Glanze auftreten und nicht gleich von vornherein, sowie die Entladung passirt, wie das thatsächlich der Fall ist. Uebrigens sehe ich die

Beobachtungen am eigentlichen Funken für weniger entscheidend an, als das Erscheinen der betreffenden Banden bei Einschaltung einer Flasche, wobei die ganze Capillare in ihrer vollen Breite erleuchtet war, und die weiten Theile Büschellicht zeigten, denn im ersteren Falle konnte der Funke aus den Electroden äusserst kleine Wasserstoffmengen mitgerissen haben, die hinreichten, in der linearen Bahn desselben das Kohlenwasserstoffspectrum hervorzurufen, während sie in der ganzen Röhre hin verbreitet vollkommen der Wahrnehmung entgehen. Zu bemerken ist übrigens, dass das Swan'sche Spectrum, in Luft erzeugt, keineswegs von so überwältigender Lichtstärke ist, um schon bei minimalen Quantitäten von vorhandenen Kohlenwasserstoffen ganz in den Vordergrund treten zu können. Allerdings bei einem gewissen Grade der Verunreinigung der Luft sieht man deren Spectrum gar nicht, aber bald, wenn die Menge des beigemischten Kohlenwasserstoffs abnimmt, sieht man dasselbe erscheinen und nunmehr die Swan'schen Banden verdrängen. Man kann dies leicht beobachten, wenn man z. B. in eine mit Aethylengas gefüllte Röhre Luft eintreten lässt, das Gemisch durch Auspumpen wiederum verdünnt und dann aufs neue Luft einlässt u. s. f. Um die Anschauungen von Thalén und Ångström aufrecht zu erhalten, muss man annehmen, dass in kohlehaltigen Gasen jene Funkenbanden sich in ganz unverhältnissmässig viel stärkerem Maasse bemerkbar zu machen vermögen, wofür aber der nähere Grund von niemand nachgewiesen worden ist. Macht sich doch das cannelirte Spectrum ebenfalls sehr bemerklich und ist eigentlich nicht recht einzusehen, warum es von dem anderen so sehr übertroffen werden sollte. Wenn das äussere Ansehen des Swan'schen Spectrums auf ein Verbindungsspectrum hindeutet, so lässt sich in einfacher Weise dieser Umstand berücksichtigen durch die Annahme, dass es den Kohlenstoffmoleculen angehöre, während das von Ångström und Thalén beschriebene Linienspectrum von den Atomen geliefert werde, in welche sehr kräftige Funken die Moleculé zerlegen.

Da Hr. Liveing in seinen Glühversuchen besonders



entscheidende Beweise für seine Anschauungen sieht, so beschloss ich, dieselben nachzuversuchen, und zwar mit Anwendung der Quecksilberpumpe, da Räume, die nicht vollständig evacuirt worden sind, nach meiner Ansicht überhaupt keine vollständige Garantie für vollkommene Trockenheit gewähren. Ich entschloss mich dazu um so lieber, als es mir überhaupt von Interesse zu sein schien, zu untersuchen, in wie weit man auf diese Weise trockene Gase erhalten kann ohne Anwendung von Feuchtigkeit absorbirenden Mitteln. In dem Versuche, bei dem in einer Verbrennungsröhre mit eingeschmolzenen Electroden aus Borsäureanhydrid und Soda Kohlensäure entwickelt wurde, die keine Swan'schen Banden mehr zeigen sollte, glaubte ich sofort, den früher von mir beschriebenen Fall, bei dem sich Funken in weiten Röhren mit geringem Electrodenabstand in Kohlensäure zeigten, wiederzuerkennen und darin den Grund für das Ausbleiben des Swan'schen Spectrums erblicken zu müssen. Es war dann zu erwarten, gemäss dem früher Mitgetheilten, dass die Resultate auch bei nicht vollständiger Trockenheit der betreffenden Substanzen dieselben bleiben würden, was sich auch bestätigte. Bei Ausführung der Versuche mit Anwendung der Quecksilberpumpe bereitete die Verbindung des Hartglasrohres, in dem die Substanzen zur Gasentwicklung geglüht werden mussten, mit der Pumpe ohne Anwendung von Kautschukschläuchen, oder Siegellack, oder dergleichen, einige Schwierigkeiten, weil sich das harte Glas mit dem gewöhnlichen nicht dauernd verschmelzen lässt, es also nicht anging, das Verbrennungsrohr direct mit der Pumpe in Verbindung zu setzen. Ich construirte daher folgenden Apparat, der mir allen gewünschten Anforderungen zu genügen schien. Direct an den Bügel der Pumpe war die Spectralröhre angeschmolzen, deren Gaseinströmungsröhre *b* (Fig. 4) umgebogen nach aufwärts in den Boden eines weiten Glasgefässes *c* eingeschmolzen worden war, in dessen Inneres hinein sie sich dann noch eine Strecke weit fortsetzte. Oben verengte sich das Gefäss, welches zur Aufnahme von etwas Quecksilber diente, zu einem Hals, der nur wenig weiter war, als die zur Gasentwicklung dienende Hartglasröhre. Seitlich



an das Gefäss oberhalb des Quecksilberspiegels war eine Glasröhre angeschmolzen, die durch einen Glashahn *f* verschlossen werden konnte. Die vorher sorgfältig ausgewaschene schwer schmelzbare Röhre wurde nun an passender Stelle umgebogen und in dem engen Hals des Gefässes mit Siegellack bei *d* eingekittet, und zwar so, dass ihre Mündung unterhalb des Quecksilberspiegels auf dem Boden aufsass. Der Siegellack konnte hierbei ebensowenig wie der Hahn von irgend welchem schädlichen Einfluss sein, da ja beide von den zu evacuierenden Räumen durch Quecksilber getrennt waren. Das Auspumpen geschah, nachdem die Hart-

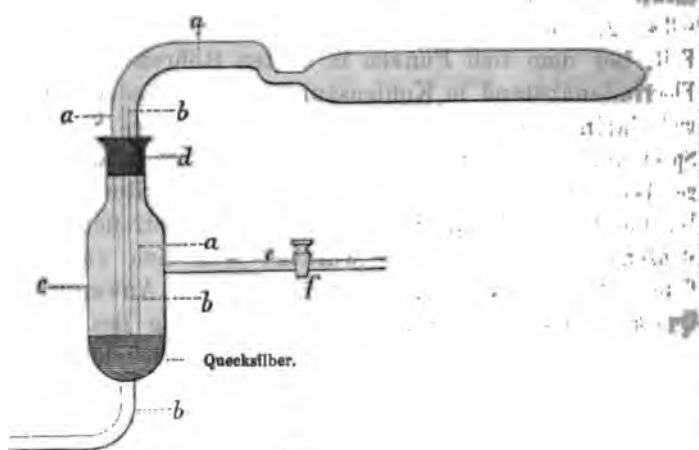


Fig. 4.

glasröhre mit Substanz gefüllt und zugeschmolzen worden war, zunächst, indem man mittelst einer zweiten Luftpumpe vorsichtig durch die seitliche Röhre des Gefässes, wobei die Luft in grossen Blasen durch das Quecksilber trat, evacuirt, bis dass der Druck in dem ganzen Apparate nur noch wenige Centimeter betrug, dann wurde der Hahn *f* verschlossen und mittelst der Töpler'schen Pumpe die Evacuation vorgenommen, wobei ein Theil des Quecksilbers aus dem Gefäss in den Zwischenraum zwischen der Einströmungsröhre des Spectralrohres und dem übergeschobenen Hartglastubus hinaufstieg. Bevor übrigens die zu glühenden Substanzen

in diesen eingeführt wurden, trocknete man die Verbrennungsröhre dadurch recht vollständig aus, dass man dieselbe mit einem mehrfachen Bunsen'schen Brenner bis zum Glühen erhitzte, während trockene Luft dieselbe durchströmte. Zunächst stellte ich Versuche an mit Kohlenoxyd, durch Glühen von ganz wasserfreiem und vollständig getrocknetem oxalsauren Kali, welches mit einem Viertel seines Gewichtes von gebranntem chemisch reinen Aetzkalk vermischt war, erhalten. Es entstand auf diese Weise ein im höchsten Maasse trockenes Kohlenoxydgas, wie man es bei Anwendung von Phosphorsäure allerdings nur schwierig, jedenfalls erst, nachdem das Gas lange mit solcher in Berührung gestanden, erhalten hätte. Selbst bei den äussersten Verdünnungen liess sich keine Spur der Wasserstofflinien wahrnehmen, erst beim Erhitzen der Glaswände der Spectralröhre erschien die grüne Linie wieder, jedoch konnte durch wiederholtes Entwickeln des Gases und Auspumpen der gesamte Raum in ähnlicher Weise, wie dies bei der Kohlensäure früher geschehen, die vollständige Austrocknung vollzogen werden, sodass selbst bei starkem Erhitzen nichts mehr vom Wasserstoff zu sehen war. Das Spectrum des Kohlenoxyds erwies sich vollständig identisch in allen Theilen mit dem der Kohlensäure; auch in den Schattirungen konnte ich keinerlei Unterschiede bemerken, bis auf eine violette Linie jenseits des letzten Streifens, die sich wie der Anfang einer schwachen Bande ausnahm, aber bei Kohlensäure nicht entdeckt werden konnte, obwohl sie bei Kohlenoxyd ziemlich hell und deutlich erschien. Es zeigten sich wiederum die Swan'schen Banden, sobald die dazu geeigneten Bedingungen eintraten, sehr glänzend und hell sowohl im eigentlichen Funken wie bei gewissen Flaschenentladungen, und zwar relativ leicht bei niederen Drucken. Keineswegs so günstige Resultate in Bezug auf Trockenheit der entwickelten Gase erhielt ich durch Glühen von Borsäureanhydrid mit kohlensaurem Natron, da es mir durchaus nicht gelingen wollte, ganz wasserfreies Borsäureanhydrid zu erhalten, sodass wir also wohl mit gutem Grunde an der vollkommenen Trockenheit des von H. Liveing erhaltenen Gases zweifeln und das Fehlen

der Funkenbanden nicht der Abwesenheit von Wasserstoff zuschreiben dürfen.

Watts hatte gefunden, dass das cannelirte Kohlenspectrum bei Aethylengas nicht mehr auftritt, wenn dasselbe von allen Spuren Sauerstoff befreit ist, und es daher dem Kohlenoxyd zugeschrieben. Aus seinen Angaben ist aber nicht zu ersehen, ob nicht etwa bei ihm sich nur relativ bedeutende Electricitätsmengen befördernde Entladungsformen gebildet hatten, und bei dem Einführen von Sauerstoff sein sogenanntes zweites Spectrum erschien, weil hierdurch die Leitungsbedingungen des Mediums geändert wurden; auch ist bei seinen Untersuchungen nicht der Stifstoff entfernt

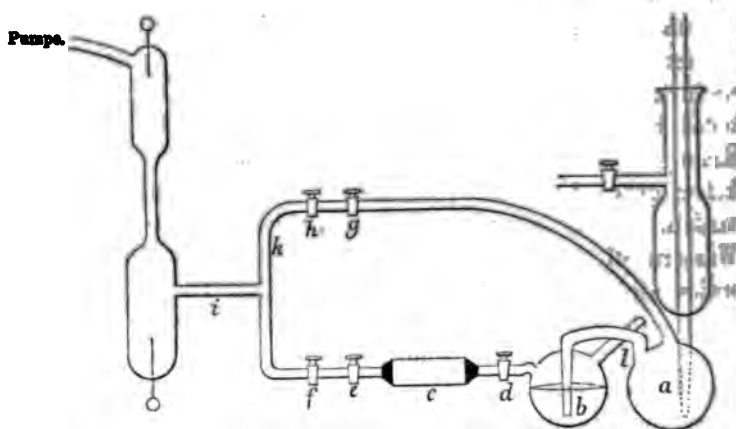


Fig. 5.

worden. Ich wiederholte daher die Versuche von Watts nicht direct, sondern construirte mir folgenden Apparat (Fig. 5), um mit Methangas experimentiren zu können, welches sich nach Angabe der Chemiker sehr rein aus essigsaurem Natron, mit einem Ueberschusse von Natronkalk erhitzt, entwickelt. Ich wandte hierzu den früher beschriebenen Apparat mit Hartglasröhre wiederum an, dessen abwärts gehende Röhre aber nicht direct zur Spectralröhre führte, sondern bis fast auf den Boden reichend in ein kleines Kugelgefäß *a* (Fig. 5) eingeschmolzen war, an welches ein



zweites zur Aufnahme von Schwefelsäure bestimmtes Kugelgefäß *b* sich angeschmolzen befand, das wiederum durch Anschmelzen mit einer Phosphorsäureröhre *c* in Verbindung stand, die durch einen Glashahn *d* sich abschliessen liess. Am anderen Ende der Trockenröhre befanden sich zwei weitere Hähne *e* und *f*, die mit einem *T*-Stück communicirten, von welchem ein Zweig *i* zur Spectralröhre führte, die direct an den Bügel der Pumpe angeschmolzen war, während der zweite Zweig *k* durch eine ebenfalls mittelst zweier Glashähne *g* und *h* verschliessbare Glasröhre zu dem ersten Kugelgefäß zurückführte. Alle Verbindungen waren so aus Glas hergestellt. Durch die von dem *T*-Stück zum zweiten Kugelgefäß zurückführende Röhre war es, wie man sieht, möglich, auch die vor der Schwefelsäure gelegenen Theile vollständig zu entleeren und in dem ganzen System ein hochgradiges Vacuum hervorzurufen. Die Anwendung von Schwefelsäure war geboten durch die bedeutenden sich bei der Entwicklung bildenden Wassermengen, welche das Phosphorsäureanhydrid bei directer Communication sehr schnell zerstörten. Nachdem die Entleerung vollständig vollzogen, wurden sämmtliche Hähne zunächst geschlossen, das erste Kugelgefäß mit Eis gekühlt und nunmehr durch vorsichtiges Erhitzen Gas entwickelt, sodass es langsam in kleinen Blasen durch die Schwefelsäure trat, dann der Hahn *d* geöffnet, sodass das Methan nunmehr die Trockenröhre erfüllte. Nachdem eine genügende Menge Gas sich gebildet, schloss man den Hahn wieder und liess das Gas etwa zehn Stunden mit dem Phosphorsäureanhydrid in Contact, um es auf das vollständigste von Feuchtigkeit zu befreien. Jetzt erst wurde dasselbe in die Spectralröhre eingelassen und durch den electrischen Strom zum Leuchten gebracht. Das Spectrum zeigte zu meiner Ueberraschung keine Spur von den Hauptlinien des Kohlenoxydspectrums, während diese bei unreinem Gas sehr deutlich hervortraten; dagegen sah man bei höheren Drucken sehr schön das Swan'sche Spectrum, welches ziemlich lange sichtbar blieb, nach und nach indessen dem vollständigen Wasserstoffbandenspectrum Platz machend, das bei kleinen Drucken allein zu

sehen war. Von den Hauptstreifen des cannelirten Spectrums war in keinem Stadium auch nur eine Spur zu sehen, sie traten aber deutlich, wenn auch nicht sehr hell, hervor, sobald durch Oeffnen der beiden Hähne *h* und *g* durch die von dem *T*-Stück zum zweiten Kugelgefäß führenden Röhre etwas Feuchtigkeit, welche von der Gasentwicklung herstammte, in die Spectralröhre gelangte, ebenso wenn etwas Luft hinzutrat, und zwar im letzteren Falle erst bei Drucken, bei denen das Wasserstoffspectrum zu prävaliren begann. Es macht sich also der Einfluss der Gegenwart von Sauerstoff auf das Hervortreten des betreffenden Spectrums in unverkennbarer Weise geltend, ganz im Gegensatze zu den Erscheinungen des Swan'schen Spectrums, dessen Entstehung so wenig von der Gegenwart von Wasserstoff abhängig ist.

Ueberblicken wir noch einmal die in der vorliegenden Abhandlung dargestellten Untersuchungen, so scheint sich mir mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus das Folgende zu ergeben. Das Swan'sche Spectrum gehört dem Kohlenstoff selbst an, und zwar einem Atomcomplex, zu dessen Abscheidung aus den Kohlenverbindungen in hinreichender Menge und Erhitzung bis zum Glühen indessen Entladungen nöthig sind, welche in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit relativ bedeutende Electricitätsmengen zu fördern vermögen. Das cannelirte, von Watts zweites genannte Spectrum dagegen ist dem Kohlenoxyd zuzuschreiben, bei der Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und der Beständigkeit dieser Verbindungen, obwohl man auch annehmen könnte, dass die Gegenwart von Sauerstoff nur deshalb gefordert ist, weil aus der Verbindung desselben mit unserem Elemente die das Büschellichtspectrum liefernde Allotropie sich abscheidet. Die Banden  $\zeta$  und  $\vartheta$  nach Watts sind der Stickstoffverbindung des Kohlenstoffs beizulegen, da sie überall fehlen, wo nicht Gelegenheit zu solchen Combinationen geboten wird.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Verpflichtung, Hrn. Geh. Rath Helmholtz meinen verbindlichsten Dank



für seine so freundliche Unterstützung bei meinen Versuchen hiermit auszusprechen.

Nachschrift. Hr. Prof. Wüllner hat mich<sup>1)</sup> mit einer Erwiderung auf meine vorläufige Mittheilung in den Berliner Berichten für September und October 1880 p. 791 beehrt, mit der ich mich indessen zu meinem Bedauern nicht einverstanden erklären kann. Ich habe den vorliegenden Auszug nach meiner am 20. August 1881 vollendeten Dissertation bearbeitet, da ich mich durch die Entgegnungen des Hrn. Wüllner zu keinerlei Aenderungen veranlasst glaubte. Nach den vorstehenden Ausführungen wird ersichtlich sein, dass ich nicht zugeben kann, mich in Betreff des Funken-spectrums getäuscht zu haben. Alsdann scheint es mir aber mit Hrn. Wüllner's Theorie unvereinbar, dass beim Auftreten so ausgedehnter Funkenbanden das Büschellicht so scharf abgegrenzte Lichtmaxima zeigt, während dasselbe vielmehr insbesondere in den weiten Theilen der Spectralröhre ein wenn auch lichtschwaches, fast continuirliches Spectrum hätte zeigen müssen, etwa so, wie es beim Benzin beobachtet wurde. Dass ich mich über die Bedeutung der beobachteten Linien im Büschellicht nicht getäuscht habe, geht doch wohl zur Genüge aus folgendem Satze meiner vorläufigen Mittheilung, p. 793, hervor: Verengert man die Spectralröhre, oder vermehrt man die entladenen Electricitätsmengen, so erhellen sich die Partien zwischen den vier oben genannten Linien und lassen immer mehr Einzelheiten erkennen, während jene immer verwaschener erscheinen, so dass in einer engen Capillare schliesslich ein wirkliches Bandenspectrum zum Vorschein kommt, in dem aber die vier Linien ihre Stellung als ausgezeichnete, scharf begrenzte Lichtmaxima aufrecht erhalten.“

1) Wüllner, Wied. Ann. 14. p. p. 363. 1881.



IV. *Bemerkungen zu Hrn. E. Lommel's Theorie der Doppelbrechung<sup>1)</sup>, der Drehung der Polarisationsebene<sup>2)</sup> und der elliptischen Doppelbrechung<sup>3)</sup>; von W. Voigt.<sup>4)</sup>*

Die in der Ueberschrift genannten Theorien sind auf dieselben Vorstellungen und Gleichungssysteme gegründet; die Einwände, die ich im Folgenden geltend zu machen mir erlauben werde, sind demgemäss gegen alle in gleicher Weise gerichtet. Sie beziehen sich sämmtlich auf die Hypothesen und Formeln, welche die Bewegung der durch die Aethertheilchen zum Mitschwingen veranlassten ponderablen Molecüle betreffen.

1) Hr. Lommel macht die Annahme, dass die Aether- und Körpermolecüle aufeinander durch Reibungskräfte wirken, deren Componenten dem Unterschiede der betreffenden Geschwindigkeitscomponenten proportional sind.

Bezeichnet für ein Volumenelement  $m$  die darin vorhandene ponderable Masse,  $\mu$  die Aethermasse, sind  $xyz$  die Coordinaten der gemeinsamen Ruhelage des Schwerpunktes von Körper- und Aethermasse,  $x'y'z'$  und  $\xi'\eta'\zeta'$  die Schwerpunktscoordinaten während der Bewegung, so sind die Componenten der Reibungskräfte in die Differentialgleichungen folgendermassen eingeführt.<sup>5)</sup> Es gilt für die ponderable Masse:

1) Lommel, Wied. Ann. 6. p. 55. 1879.

2) Lommel, Wied. Ann. 14. p. 523. 1881.

3) Lommel, Wied. Ann. 15. p. 378. 1882.

4) Die Bedenken, welche ich seit längerer Zeit gegen die in ihren Resultaten so glücklichen optischen Theorien des Hrn. Lommel hege, stelle ich im Folgenden zusammen, weil dieselben merkwürdigerweise bisher noch nicht von kompetenterer Seite geltend gemacht worden sind. Um die Discussion zu vereinfachen, habe ich eine erste Formulirung derselben Hrn. Prof. Lommel direct zugesandt und trete erst an die Oeffentlichkeit, nachdem durch dessen freundliche Erwiderung eine so erhebliche Meinungsverschiedenheit constatirt worden ist, dass eine Einigung auf dem Wege der Correspondenz kaum mehr zu erwarten ist.

5) Vergl. alle genannten Abhandlungen.

$$m \frac{\partial^2 (x' - x)}{\partial t^2} = \dots - 2mv \left( \frac{\partial \xi'}{\partial t} - \frac{\partial x}{\partial t} \right),$$

und für die Aethermasse:

$$\mu \frac{\partial^2 (x - \xi')}{\partial t^2} = \dots + 2mv \left( \frac{\partial \xi'}{\partial t} - \frac{\partial x}{\partial t} \right).$$

Da die respectiven Beschleunigungen  $\partial^2 x' / \partial t^2$  und  $\partial^2 \xi' / \partial t^2$  sind, so sind die durch die Reibung hervorgebrachten Antheile an denselben, mit gleichem Vorzeichen eingeführt, im Widerspruch mit dem mechanischen Grundsatz der entgegengesetzten Gleichheit von actio und reactio. Oder mit anderen Worten, die Wechselwirkung zwischen Materie und Aether hat einen solchen Werth erhalten, dass sie dem gemeinsamen Schwerpunkt des Systems (er sei  $\xi \eta \zeta$ ) eine Beschleunigung ertheilt, denn es folgt:

$$(m + \mu) \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = m \frac{\partial^2 x'}{\partial t^2} + \mu \frac{\partial^2 \xi'}{\partial t^2} = \dots - 4mv \left( \frac{\partial \xi'}{\partial t} - \frac{\partial x}{\partial t} \right).$$

Offenbar muss in der Formel für die Bewegung der ponderablen Masse das Reibungsglied das entgegengesetzte Vorzeichen erhalten.

2) Abgesehen aber auch von Vorstehendem erscheint die Einführung der Reibungswirkung überhaupt misslich. Nicht in erster Linie wegen der unleugbaren Schwierigkeit für die Vorstellung oder genauer, dem Mangel an Analogien in der sichtbaren Welt — wenn ich gleich gestehe, dass ich diesen Punkt nicht gering achte —, sondern wegen einiger Folgerungen, zu denen ihre Einführung Gelegenheit gibt. Um dieselben zu ziehen, muss ich mit einigen Worten auf das Verhältniss der Grössen  $m$  und  $\mu$ , oder das der Dichtigkeiten der Materie und des Aethers eingehen.

Wir wissen, dass die Weltkörper im freien Aether nur einen fast unmerklichen Widerstand bei ihrer Bewegung erleiden, und ferner, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im freien Aether, d. h. das Verhältniss seines Elasticitätscoëfficienten zu seiner Dichtigkeit einen ausserordentlich grossen Werth besitzt. Diese beiden That- sachen deuten wir übereinstimmend dahin, dass der Aether



eine sehr kleine Dichtigkeit hat, gewiss nicht mit voller Strenge, aber doch mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, wie die fast allgemeine Annahme dieser Folgerung bezeugt. In der That, wie wir uns die Bewegung der Weltkörper im freien Aether denken mögen, ob wir letzteren zwischen den ponderablen Moleculen hindurchfliessend annehmen, wie durch die Maschen eines Netzes, oder (weniger im Sinne der Elasticitätstheorie) den ganzen Massen ausweichend, wie eine Flüssigkeit einem dichten Körper, — die Bewegung des Körpers wird eine irgendwie beschaffene des Aethers veranlassen und demgemäss einen Verlust an lebendiger Kraft erleiden, der nur unmerklich wird, wenn die Dichte des Aethers sehr klein gegen die jener Körper ist.

Wenn nun auch diese Folgerung im Allgemeinen, d. h. ohne Annahme über das Gesetz der Wechselwirkung zwischen Aether und Materie nur ein „aperçu“ ist<sup>1)</sup>, so gewinnt sie zwingende Nothwendigkeit in der Theorie des Hrn. Lommel, welche für dieselbe Reibungskräfte einführt. Man überzeugt sich an einfachen Beispielen leicht, dass unter solchen Wirkungen die Bewegung der Materie im Allgemeinen erhebliche Widerstände erleidet, die (da die Reibungsconstante selbst nicht verschwindend gesetzt werden kann, weil sie zur Erklärung der optischen Erscheinungen gebraucht wird) nur mit verschwindendem Verhältniss der Dichte von Aether und Materie unmerklich wird.

Daher ist in Hrn. Lommel's Theorie die Annahme einer gegenüber derjenigen ponderabler Körper sehr kleinen Dichte des Aethers unerlässlich, und es steht mit derselben keineswegs im Widerspruch, dass ein Gas durch fortgesetzte Verdünnung in einen Zustand gebracht werden kann, in welchem seine Dichte noch kleiner als die des Aethers ist (da sie ja endlich gleich Null werden kann); jener Zustand erfordert eben einen fast unendlichen Grad der Verdünnung.

Diese Vorbemerkungen waren nöthig, um Einwände

1) Beiläufig weise ich auf den Versuch S. W. Thomson's hin, die Dichtigkeit des Aethers durch die lebendige Kraft der Sonnenstrahlen zu bestimmen. *Compt. rend.* 39. p. 529. 1854. *Phil. Mag.* (4) 9. p. 36. 1854.



gegen die folgenden Betrachtungen nach Möglichkeit im voraus zu erledigen.

Wendet man, um ein möglichst übersichtliches Resultat zu erhalten, die obigen Differentialgleichungen auf den einfachsten Fall eines isotropen Körpers an und lässt eine transversale Welle sich in demselben parallel der  $Z$ -Axe fortpflanzen, so gelten, falls in gebräuchlicher Weise die Verrückungen  $x' - x = U$ ,  $\zeta - x = u$  gesetzt werden, nach Hrn. Lommel die Gleichungen:

$$\begin{aligned}\mu \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \omega^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + 2mv \left( \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial t} \right), \\ m \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} &= -2km \frac{\partial U}{\partial t} - mp^2 U - 2mv \left( \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial t} \right).\end{aligned}$$

Dies ergibt, dass, weil  $m$  gross gegen  $\mu$  ist,  $\partial U / \partial t$  sehr klein gegen  $\partial u / \partial t$  sein muss, und dass eine Vernachlässigung des ersteren neben letzterem nur unmerklich die Resultate modificiren kann. In diesem Falle bleibt also nur:

$$\mu \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \omega^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - 2mv \frac{\partial u}{\partial t}.$$

Setzt man hierin mit Hrn. Lommel:

$$u = e^{-\left(K + \frac{q^2}{c}\right)z + q^2 t},$$

so wird:  $-q^2 \mu = \omega^2 \left( K^2 - \frac{q^2}{c^2} \right)$  also:  $c = \frac{\omega}{\sqrt{\mu + \frac{\omega^2 K^2}{q^2}}},$

und:  $\frac{\omega^2 K}{c^2} = mv.$

Da nun  $1/q^2 = (T/2\pi)^2$  ist, so folgt, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  den grössten Werth hat für Licht von kleinster Schwingungsdauer  $T$ , und ausserdem mit verschwindendem  $K$ , d. h. mit verschwindender Absorption, auch die Dispersion verschwindet — beides in directem Widerspruch mit der Erfahrung.

3) Ausser der Reibungskraft seitens des Aethers lässt Hr. Lommel auf die Körpermasse in dem Volumenelement noch wirken „die ihr eigenthümlichen elastischen Kräfte“<sup>(1)</sup>

1) Lommel, Wied. Ann. 14. p. 524. 1881.

die er an einer anderen Stelle<sup>1)</sup> genauer so definirt: „Da die Atome eines Molecüls gegen einander verschiebbar sind, so ist jedes Molecül als ein kleiner elastischer Körper zu betrachten, in welchem, nach den Lehren der Elasticitätstheorie, drei zu einander senkrechte Hauptelasticitätsrichtungen vorhanden sind.“ „Auf die Masse  $m$  wirken nun die drei Hauptelasticitätskräfte  $-mp_1^2 U$ ,  $-mp_2^2 V$ ,  $-mp_3^2 W$ “ (in obiger Abkürzung.)

In formeller Hinsicht bemerke ich zunächst beiläufig, dass es mir unerlaubt erscheint, irgend welche Sätze, die die Elasticitätstheorie für ein Massenelement ableitet, auf ein einzelnes Molecül, bestehe es auch aus zehn Atomen, anzuwenden. Denn die Elasticitätstheorie setzt ganz wesentlich voraus<sup>2)</sup>, dass die sogenannten „Massenelemente“ mit denen sie operirt, ausserordentlich gross sind gegen die Wirkungssphäre der Molecularkräfte und demgemäss eine enorme Anzahl von Molecülen enthalten. Sonst verliert die ganze Ableitung der Gesetze für die Moleculardrucke ihre Gültigkeit.

Um aber zur Hauptsache überzugehen, so besteht gar kein elasticitätstheoretischer Satz des Inhalts, dass für beliebige Körperelemente die elastischen Kräfte sich auf drei Componenten der obigen Form reduciren. Hr. Helmholtz<sup>3)</sup> führt in seiner Abhandlung „über anomale Dispersion“ die analoge Annahme mit den folgenden Worten ein:

„Wiederum mag zur Vereinfachung der Rechnung die der Wirklichkeit wohl nicht ganz entsprechende, mechanisch aber unanstössige Annahme gemacht werden, dass schwere centrale Massen der Molecüle festliegen, und die beweglichen Theile derselben gegen diese und den Aether eine bestimmte Gleichgewichtslage zu bewahren streben. Bei der Verschiebung der beweglichen Atome um  $x$  setzen wir die Kraft, die sie in die Gleichgewichtslage zurückführt, gleich  $-a^2 x$ .“

1) Lommel, Wied. Ann. 4. p. 55 und 56. 1878.

2) Vergl. z. B. Poisson Mém. de l'Ac. 8. p. 357 und 18. p. 3, sowie Journ. de l'école polytech. 13. p. 1 an vielen Stellen. Besonders consequent hat die endlichen Dimensionen des „Massenelementes“ F. Neumann in seinen Vorlesungen über Elasticität festgehalten.

3) Helmholtz, Pogg. Ann. 154. p. 585. 1875.



Dies scheint mir in der That die einzige physikalische Deutung jener Componente, aber eben sie bezeugt, dass ihre Einführung nicht nach den Lehren der Elasticitätstheorie (in dem Sinne, wie das Wort wohl zumeist gedeutet werden wird), sondern im Gegensatz zu ihnen und auf Grund von Anschauungen, die mit ihren Grundlagen nicht übereinstimmen, geschehen ist.<sup>1)</sup>

Ich gestehe, dass angesichts der vielfältigen Bestätigung, die die Elasticitätstheorie für ponderable Medien durch die Beobachtung erfahren hat, mir eine solche Annahme nicht eher annehmbar erscheint, als bis der Nachweis geliefert ist, dass auf der neuen Grundlage eine allgemeine Theorie der Elasticität sich ebenfalls in Uebereinstimmung mit der Beobachtung aufführen lässt.

Unwillkürlich drängt sich die Frage auf, warum denn diese Abweichung von der bisher gebilligten Theorie nöthig ist, und da auch in der Arbeit des Hrn. Helmholtz über diesen Punkt mit einem kurzen Wort („zur Vereinfachung der Rechnung“) hinweg gegangen ist, dürfte eine Erörterung desselben nicht überflüssig sein.

Bildet man die Differentialgleichungen für die Bewegung der ponderablen Masse nach den Grundsätzen der allgemeinen Elasticitätstheorie, setzt also die Beschleunigung parallel der  $x$ -Axe durch die Wirkung der Nachbarmoleculé für unkrystallinische Medien:

$$= m a^2 \Delta^2 u + b^2 \frac{\partial \delta}{\partial x}$$

und die anderen analog, und führt zwischen den Aether- und Körpertheilchen irgend eine Wechselwirkung ein, so erhält

1) Derselbe Einwand gilt in Bezug auf Hrn. Lommel's Theorie der Absorption und Fluorescenz (Wied. Ann. 3. p. 251. 1878). Ausserdem ist dort nicht einwurfsfrei die Aufstellung der Gleichung für die Körperbewegung allein, welche die Einwirkung der Aethertheilchen nur durch eine Annahme, nicht durch die gleichzeitige Aufstellung der sie betreffenden Gleichungen einführt. (Beiläufig bemerke ich, dass entgegen der Aeusserung des Hrn. Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 376 (1881) die Behandlung von zwei simultanen Formelsystemen für Materie und Aether schon Jahrzehnte vor Helmholtz durch F. Neumann in seinen Vorlesungen geschehen ist.)



man stets zwei Arten von Wellensystemen, deren eines mit einer Geschwindigkeit von der Ordnung derjenigen des Lichtes, das andere derjenigen des Schalles sich fortpflanzt; dieses zweite, der Beobachtung nicht entsprechende, verschwindet nur, wenn man die Wechselwirkung zwischen Aether und Materie verschwindend oder aber die Dichtigkeit des Aethers unendlich klein gegenüber der der Materie annimmt. Aber die erste Annahme hebt jeden Einfluss der ponderablen Theile auf die Lichtbewegung auf, die zweite ist wenigstens für die Lommel'sche Theorie, wie oben gezeigt, nicht möglich.

Noch grösser werden die Schwierigkeiten, wenn man zur Erklärung der Doppelbrechung die Annahme einer unkrystallinischen Natur des Aethers und die strengen Werthe für die Molecularcomponenten in der Materie combinirt. Denn dann findet sich, auch wenn man sich die zweite Wellengattung gefallen lässt, ein wesentlich complicirteres Gesetz für die Lichtbewegung als das Fresnell'sche, und zwar ein für die verschiedenen zweiaxigen Krystallsysteme verschiedenes, im Widerspruch mit der Beobachtung.

Endlich gibt die Elasticitätstheorie bisher keine Mittel an die Hand, Eigenschwingungen der ponderablen Molecüle, wie sie die Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz und auch der Wärmeleitung wahrscheinlich machen, zu erklären. Aber die erwähnten Versuche, um sie in dieser Hinsicht zu ergänzen, bieten einen zweifelhaften Vortheil; selbst wenn sie die Erscheinungen der Optik erklären sollten, bringen sie in grossen anderen Gebieten der Elasticität Theorie und Beobachtung in Widerspruch.

Noch auf einen Punkt erlaube ich mir aufmerksam zu machen. Nach den oben angeführten Worten des Hrn. Helmholtz sind die Eigenbewegungen, auf die seine Hypothese führt, intramolecular, und auch Hr. Lommel äussert sich demgemäss.<sup>1)</sup> Da aber die Wärmebewegungen theils molecular, theils intramolecular sind, so kann die erwähnte Theorie auch im besten Falle nur einen Theil der bezüglichen Erscheinungen erklären.

1) Lommel, Wied. Ann. 3. p. 252. 1878.

4) Endlich lässt Hr. Lommel auf die ponderablen Massen noch eine Widerstandskraft wirken, die er der absoluten Geschwindigkeit proportional und ihrer Richtung parallel annimmt. Zur Motivirung derselben bemerkt er in seiner Theorie der Drehung der Polarisationssebene<sup>1)</sup>, dass man sich diesen Widerstand „etwa durch die dem Molecül als integrierender Bestandtheil zugehörige Aetherhülle hervorgebracht“ denken könne.

Hierzu bemerke ich zunächst (mehr formell), dass die obige Motivirung wohl kaum genügen dürfte; denn entweder hängt die Hülle fest an dem Molecül, und dann kann sie keinen der Geschwindigkeit proportionalen Widerstand leisten, sondern summirt einfach ihre Trägheit zu der des Molecüls, oder aber sie ist gegen das Molecül verschiebbar, und dann muss ihre Bewegung in den Gleichungen für die Aethermasse Ausdruck gewinnen; jedenfalls ist dann auch der Widerstand nicht der absoluten, sondern der relativen Geschwindigkeit proportional zu setzen.

Diesen Widerstand durch den Hinweis auf die dämpfende Wirkung einer Flüssigkeit oder Gasmasse zu erklären, ist deshalb nicht angängig, weil einerseits eine solche Flüssigkeit im vorliegenden Falle fehlt, und andererseits auch bei jenen Erscheinungen der Widerstand nur von der relativen Geschwindigkeit abhängt, — von der absoluten nämlich nur insofern, als diese, für den Fall die Flüssigkeit ruht oder eine derart wechselnde Bewegung hat, dass man als mittleren Zustand den der Ruhe betrachten kann, mit der relativen identisch wird — wie besonders klar wird, wenn man überlegt, dass, was wir an der Erdoberfläche „Ruhe“ nennen, mit nichts dergleichen wirklich ist.

Die einzige genügende Motivirung einer solchen Kraft findet sich wiederum in der Helmholtz'schen Arbeit<sup>2)</sup> in folgenden Worten:

„Wenn Absorption stattfindet, muss lebendige Kraft der Wellenbewegung in innere unregelmässige Bewegung der

1) Lommel, Wied. Ann. 14, p. 524. 1881.

2) l. c. p. 585 u. 586.



Molecüle, d. h. in Wärme, übergeführt werden durch einen der Reibung im Resultat ähnlichen Vorgang. Wir nehmen also noch eine der Reibung ähnliche Kraft an zwischen dem beweglichen und dem festliegenden Theil der Atome jedes Molecüles und setzen diese  $= -\gamma^2(\partial x/\partial t)$ .

Die besprochene Widerstandskraft ist also bisher nur auf eine Weise begründet, welche jene Vorstellungen voraussetzt, die als im Widerspruch mit den Grundannahmen der Elasticitätstheorie bezeichnet sind; es gilt demnach in Bezug auf sie eben das, was im letzten Abschnitt gesagt ist.

Die im Vorstehenden erhobenen Einwände sind nicht in gleiche Linie zu stellen. Der erste betrifft einen Rechenfehler, der eine (umständliche) Correctur der Formeln und die Vergleichung der dadurch modificirten Resultate mit den empirischen nöthig macht. Der zweite ist gegen einen Widerspruch gerichtet, den die Lommel'sche Lichttheorie in sich enthält, indem sie nämlich auf der einen Seite einen äusserst kleinen Werth der Dichtigkeit des Aethers verlangt, aber auf der anderen nicht gestattet. Das dritte und vierte Bedenken knüpft daran an, dass Hr. Lommel, — weil die gebräuchlichen Werthe für die Molecularkräfte in isotropen und heterotropen Körpern in bestimmter Weise in eine Theorie der Einwirkung der Materie auf die Aetherbewegung eingeführt, Resultate ergeben, welche die optischen Beobachtungen nicht darstellen, — für diese Kräfte Werthe ableitet, die ihrerseits die Erscheinungen der Elasticität in ponderablen Körpern nicht erklären, und zwar auf Grund einer Vorstellung, die derjenigen, welche der erprobten allgemeinen Elasticitätstheorie zum Grunde liegt, widerspricht, ohne die hierdurch entstehenden Widersprüche auszugleichen.

Königsberg i. Pr., Juli 1882.



V. *Ueber Ausstrahlung und Absorption;*  
*von Dr. Ernst Lecher.*

(I. Abhandlung.)

(Aus dem 85. Bde. der Sitzungsber. der k. Acad. d. Wiss. in Wien abgekürzt mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Im Jahre 1860 hat Kirchhoff die beiden Begriffe Ausstrahlung und Absorption in eine einfache und klare Beziehung zu einander gebracht. Trotzdem seither eine Unzahl experimentellen Materiales gesammelt wurde, sind wir dennoch dem eigentlichen Vorgange der Strahlung und Absorption in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge und Temperatur nicht näher getreten. Dem Gesetz dieser Abhängigkeit möglichst nahe zu kommen, ist das schliessliche Ziel einer grösseren Anzahl von Rechnungen und Messungen, welche ich unter obigem gemeinsamen Titel veröffentlichen will.

Die zunächst vorliegende Arbeit zerfällt in drei Theile:

1. Der erste Theil gibt eine mathematische Betrachtung. Wenn ein Körper Wärme oder Licht ausstrahlt, so wird die vom eigentlichen Ursprunge des Strahles, von den einzelnen schwingenden Massentheilchen ausgehende Bewegung  $q$  schon im Inneren des Körpers geschwächt, indem ein Bruchtheil  $a$  der Strahlung  $q$  auf der Längeneinheit des Weges absorbiert wird. Ferner wird ein Theil der Gesamtstrahlung beim Austritt aus der Oberfläche des Körpers wieder ins Innere zurückreflectirt. Was man nun gewöhnlich Strahlung nennt, ist aus vielen physikalischen Einzelwirkungen zusammengesetzt; ebenso das, was man gewöhnlich Absorption heisst. Beide Grössen wurden zunächst in der angedeuteten Weise in ihre Summanden zerlegt, welche zum Theil ganz neue physikalische Begriffe sind. — Ferner wurde dann das Kirchhoffsche Gesetz in der neuen Darstellungsweise ausgedrückt als  $-4 \log \text{nat} (1 - a) = q/F$ , wobei  $F$  die Strahlung eines ideal schwarzen Körpers darstellt in Bezug auf dieselbe Wellenlänge und Temperatur, für welche  $a$  und  $q$  gelten. Ferner folgt, dass bei genügender Dicke der Unterschied des Ausstrahlungsvermögens verschiedener Körper

nur herrührt von dem Unterschiede des Reflexionsvermögens, weil die ursprünglich gleiche Strahlung beim Verlassen des Körpers in verschiedener Weise ins Innere zurückreflectirt wird.

2. Der zweite Theil behandelt Dinge mehr hypothetischer Natur. Unter Annahme der Constanz von  $a$  für verschiedene  $t$  ergibt sich, dass die Strahlung eines jeden Körpers schon bei der tiefsten Temperatur alle Wellenlängen besitzt, die sie bei höheren Temperaturen hat, und dass die relative spectrale Vertheilung der ausgestrahlten Energie von der Temperatur des strahlenden Körpers unabhängig ist. Dabei wirkt aber die Aenderung des Reflexionsvermögens mit der Temperatur störend ein; wenn daher stark reflectirende Körper bei höheren Temperaturen mehr violette Strahlen aussenden, geschieht das nur, weil bei diesen Temperaturen die violetten Strahlen im Verhältniss zu den rothen beim Heraustreten aus dem Medium weniger stark zurückreflectirt werden.

3. Der letzte Theil bringt einige experimentelle Erörterungen zu den beiden vorigen Sätzen. Es zeigte sich da sowohl bei thermometrischen als auch bei photometrischen Versuchen, dass, je geringer das Reflexionsvermögen eines Körpers ist, in eben demselben Maasse auch die Gültigkeit der beiden ausgesprochenen Gesetze wächst.

Alle diese Sätze scheinen mir theils unerlässlich, theils sehr wahrscheinlich zu sein, sowie man den Vorgang der Strahlung in seine physikalischen Summanden zerlegt, wobei jedoch ein besonderes Gewicht zu legen ist auf den Einfluss, welchen die Reflexion an der Oberfläche auf die aus dem Inneren des Körpers herauskommende Strahlung ausübt.

#### I. Absorption und Ausstrahlung bei derselben Temperatur.

Das Kirchhoff'sche Gesetz als Zusammenhang zwischen scheinbarem Ausstrahlungs- und scheinbarem Absorptionsvermögen. Ich nenne „scheinbares Ausstrahlungsvermögen“ jene Wärmemenge, welche von der Einheit der Oberfläche eines im übrigen beliebigen Körpers im Vacuum weggeht; dabei ist natürlich auf Form,



Temperatur und Farbe der Einhüllung keinerlei Rücksicht zu nehmen. Dies so definirte Ausstrahlungsvermögen ist dann bei einem und demselben Körper eine nur von der Temperatur<sup>1)</sup> abhängige Grösse. Die Gestalt aber dieser Function kann bei verschiedenen Körpern verschieden sein.

Eine ideal schwarze Fläche ist eine solche, die jede Art von auffallender Strahlung vollkommen absorbirt<sup>2)</sup>; dieselbe habe ein Ausstrahlungsvermögen  $F(t)$ , wo  $t$  die in beliebigen Graden gezählte Temperatur der strahlenden schwarzen Fläche bezeichnet.

Es befinde sich nun in einer nach aussen hin adiabatischen Hohlkugel eine kleine concentrische Kugel angebracht. Die gegeneinander strahlenden Flächen dieser beiden Kugeln seien schwarz, und ferner haben beide dieselbe Temperatur. Wenn der Radius der äusseren Kugel  $R$ , der der inneren  $r$  ist, wird von aussen  $4R^2\pi \cdot F(t)$ , von innen aber  $4r^2\pi \cdot F(t)$  ausgestrahlt werden. Jeder Strahl, der die innere Kugel verlässt, muss an der äusseren absorbirt werden; in der entgegengesetzten Richtung jedoch wird infolge des Grundsatzes, dass Wärme nie von selbst von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen kann<sup>3)</sup>, nur der Theil  $r^2/R^2 \cdot 4R^2\pi F(t)$  an die mittlere Kugel gelangen. Denn nur so ist die Summe der auffallenden und abgehenden Strahlung gleich Null.

Es werde nun die äussere Kugelhülle ersetzt durch eine solche, die nach innen ideal reflectirt, und auf welche, ebenfalls nach innen, eine  $\frac{1}{2}x$  Längeneinheiten dicke Schicht eines beliebigen Körpers unmittelbar aufgetragen ist. Die

1) Es ist dieser Satz bezweifelt worden, doch schienen mir die Einwendungen nicht überzeugend. Schuster, Phil. Mag. (5) 12. p. 30. 1881.

2) „Einen Körper, der kein Licht reflectirt, wenn es auf ihn auffällt, nenne ich schwarz.“ Helmholtz, Physiol. Optik, p. 280. Diese Definition ist nicht erschöpfend, denn eine dünne Schicht eines Körpers kann gar kein Licht reflectiren, ist deshalb aber noch nicht schwarz.

3) Zuerst ist dieser Satz klar ausgesprochen bei Fourier. Später hat Clausius denselben verallgemeinert und zu wichtigen Folgerungen benutzt. Mech. Wärmetheorie 1. p. 81. 1876. In allerjüngster Zeit hat A. Schuster Bedenken dagegen erhoben. Phil. Mag. (5) 12. p. 30. 1881



kleine Kugel bleibt schwarz. Der aufgetragene Körper hat ein anderes scheinbares Ausstrahlungsvermögen als ein schwarzer Körper; die von einer Schicht dieses Körpers von der Dicke  $x$  ausgehende Wärmemenge sei dargestellt durch eine von der Temperatur abhängige Grösse  $f(t)$ . Wenn auf eben diesen Körper, welcher eine Dicke  $x$  nach einer bestimmten Richtung besitzt, in eben dieser Richtung von einem schwarzen Körper gleicher Temperatur die Strahlung  $F(t)$  auffällt, so werde ein Bruchtheil der auffallenden Strahlung, nämlich  $\alpha_t F(t)$  absorbirt. Den Werth  $\alpha_t$  nenne ich das „scheinbare Absorptionsvermögen“ dieses Körpers für die Temperatur  $t$ .

Aus den oben gegebenen Bemerkungen folgt unmittelbar, dass:

$$4r^2 \pi \alpha_t F(t) - \frac{r^2}{R^2} 4R^2 \pi f(t) = 0, \quad \text{oder:}$$

$$(1) \quad \alpha_t = \frac{f(t)}{F(t)}.$$

Diese Beziehung wurde bekanntlich zuerst von Kirchhoff in ihrer allgemeinsten Form entwickelt und gilt ebenso für die Gesamtstrahlung als auch für die einzelnen Wellenlängen.<sup>1)</sup> Nun ist  $\alpha$  vermöge seiner Bedeutung stets ein echter Bruch oder höchstens gleich Eins; daher muss immer

$$(2) \quad F(t) \geq f(t)$$

sein. Für jede Temperatur und jede Wellenlänge ist also das Ausstrahlungsvermögen eines schwarzen Körpers stets grösser oder höchstens gleich dem Ausstrahlungsvermögen anderer Körper.

Es ist aber nur zum Theil erlaubt, das  $\alpha_t$  als eigentliche Absorptionsgrösse zu betrachten, und ebenso wäre es unrichtig, in  $f(t)$  die Summe der Strahlungen der einzelnen Strahlungscentra zu erblicken; beide Grössen sind vielmehr sehr zusammengesetzter Natur.

Zerlegung des scheinbaren Absorptionsvermögens in seine physikalischen Summanden. Ich muss zunächst vorausschicken, dass sich die folgenden Betrachtungen

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. 109. p. 275. 1860.

tungen auf eine bestimmte Wellenlänge (und nicht auf die Gesamtstrahlung) beziehen. Beistehende Fig. 1 versinnliche uns die eben besprochenen zwei concentrischen Kugelschalen. Die Kugel in der Mitte ist ideal schwarz, und an der äusseren, ideal reflectirenden, sehr grossen Hohlkugel ist ein beliebiger Körper in einer Höhe  $OR = \frac{1}{2}x$  unmittelbar aufgetragen.  $\frac{1}{2}x$  ist eine gegen  $(A, 1)$  sehr kleine Grösse.

Die innere Kugel  $A$  strahlt per Flächeneinheit die Wärme  $F(t)$  aus, welche, sobald die innere Kugel gegen die äussere sehr klein ist, in normaler Richtung auf  $OO'$  auffällt. Nun tritt aber eine theilweise Reflexion des Strahles ein. Von der Einheit der senkrecht auffallenden Strahlung werde  $\rho$  regelmässig und  $\mu$  diffus reflectirt. Es sind  $\rho$  und  $\mu$  die regelmässigen oder diffusen Reflexionscoëfficienten in normaler Richtung.<sup>1)</sup> Dann wird von der auf  $OO'$  auffallenden Strahlung  $\rho F(t)$  und  $\mu F(t)$  zurückreflectirt. Verfolgen wir einen Strahl dieses letzteren Theiles, z. B. (1, 2). In 2 wird der Strahl zum grössten Theil entweder regelmässig reflectirt (2, 3), oder ins Innere des Körpers hineingebrochen (2, 4). Die Richtung aller dieser Linien wird auch im weiteren physikalischen Verlauf nie mehr so, dass sie zu  $A$  gelangen. Allerdings wird bei 2 vom Strahl (1, 2) ein Theil diffus nach  $A$  reflectirt, und auch von den Strahlen (2, 4) und (2, 3) kann durch diffuse Reflexion schliesslich etwas nach  $A$  kommen. Nun besitzt aber der ursprüngliche Strahl (1, 2) schon sehr wenig lebendige Kraft, sodass wir mit Vernachlässigung eines über-

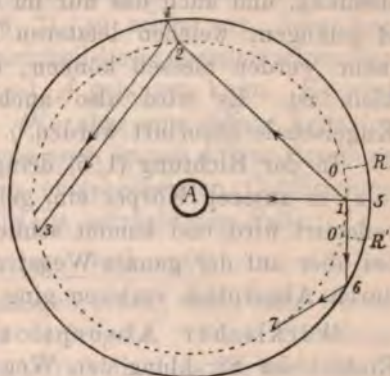


Fig. 1.

1) Es ist klar, dass die senkrechte Incidenz nicht in mathematischem, sondern in physikalischem Sinne zu nehmen ist. Dieselbe erstreckt sich von einem Einfallswinkel Null bis zu einem Einfallswinkel  $x = \arcsin r/R$ .



aus kleinen Theiles der diffusen Zerstreuung in 2 annehmen können, dass die in 1 diffus reflectirte Strahlung schliesslich in der äusseren Kugelschale absorbiert wird; es ist dies  $\mu \cdot F(t)$ .<sup>1)</sup> Diese diffuse Reflexion ist dadurch entstanden, dass die Oberfläche des Körpers nicht ganz glatt und eben ist; die nämliche Ursache bewirkt aber auch, dass der eindringende Hauptstrahl zum Theil diffus gebrochen wird. Diese Strahlungsmenge sei  $\nu F(t)$ . Im weiteren physikalischen Verlaufe kann dieser Strahl (1, 6, 7) nur durch diffuse Zerstreuung, und auch das nur im allergeringsten Maasse, nach  $A$  gelangen, welchen letzteren Betrag wir sicherlich nicht mehr werden messen können, da  $\nu F(t)$  selbst schon sehr klein ist. Es wird also auch  $\nu F(t)$  schliesslich in der Kugelschale absorbiert werden.<sup>2)</sup>

In der Richtung (1, 5) dringt die Menge  $F(t) [1 - \rho - \mu - \nu]$  in unseren Körper ein, gelangt nach  $RR'$ , wo sie ideal reflectirt wird, und kommt schliesslich wieder in  $OO'$  an, wobei aber auf der ganzen Wegstrecke ein beträchtlicher Theil durch Absorption verloren ging.

**Wirklicher Absorptionscoefficient.** Wenn die Einheit der Strahlung den Weg Eins zurücklegt, bleibe die Wärmemenge  $a_{11}$  wirklich im Körper zurück, während  $(1 - a_{11})$  die austretende Wärmemenge bezeichnet. Dieses  $a_{11}$  nenne ich den „wirklichen Absorptionscoefficienten“ des Körpers für die Temperatur  $t$  und die Wellenlänge  $\lambda$ .<sup>3)</sup>

Es wird in unserem Falle auf dem Wege ( $A$ , 1, 5, 1) in 1 die Wärmemenge:

$$F(t) [1 - \rho - \mu - \nu] (1 - a)^x$$

ankommen, nachdem die Menge:

$$F(t) [1 - \rho - \mu - \nu] [1 - (1 - a)^x]$$

absorbiert wurde. Der im Medium zurückgelegte Weg ist  $x$ .

1) Sämmtliche Grössen, welche absorbierte Wärmemengen darstellen, sind unterstrichen.

2) Selbstverständlich sind  $\mu$ ,  $\rho$  und  $\nu$  abhängig von der Temperatur und Wellenlänge.

3) Der Index  $t$  und  $\lambda$  bleibt der weiteren Entwicklung als selbstverständlich weg.



Die in  $OO'$  aus dem Medium kommenden Strahlen theilen sich in mehrere Theile. Es bezeichne (analog den Grössen  $\varrho$  und  $\mu$ )  $r$  und  $m$  den regelmässigen, resp. diffusen Reflexionscoëfficienten für Strahlen, die aus dem Medium in normaler Richtung an die Oberfläche gelangen. In unserem Falle wird also:

$$r \cdot F(t) [1 - \varrho - \mu - \nu] (1 - a)^x$$

noch einmal den Weg (1, 2, 1) machen. Ein anderer Theil:

$$m \cdot F(t) [1 - \varrho - \mu - \nu] (1 - a)^x$$

wird diffus reflectirt, und wenn wir da einen beliebigen Strahl verfolgen, z. B. (1, 6, 7), so sehen wir, dass kein irgendwie nennenswerther Bruchtheil dieser ohnedem schwachen Strahlung an die innere Kugel  $A$  gelangen kann. Es wird also obiger Werth absorbirt. Wo aber eine diffuse Reflexion stattfinden kann, eben da muss auch immer diffuse Brechung erfolgen; bezeichnen wir den entsprechenden Coëfficienten (analog dem  $\nu$ ) mit  $n$ , so wird im betrachteten Falle:

$$n \cdot F(t) (1 - \varrho - \mu - \nu) (1 - a)^x$$

aus unserem Körper so hinausgebrochen, dass diese Strahlung an der inneren Kugel vorbeigeht. Diese Strahlung wird aber auch im weiteren physikalischen Verlaufe für  $A$  verloren sein, mit Ausnahme eines sehr kleinen, von weiteren diffusen Zerstreuungen herrührenden und daher zu vernachlässigenden Theiles.

Die in  $OO'$  regelmässig nach  $RR'$  zurückreflectirte Strahlung kommt zum dritten mal nach  $OO'$ , wobei die neuerliche Einbusse durch Absorption:

$$r \cdot F(t) [1 - \varrho - \mu - \nu] (1 - a)^x [1 - (1 - a)^x]$$

ist. In  $OO'$  kommt die Menge:

$$r \cdot F(t) (1 - \varrho - \mu - \nu) (1 - a)^{2x}$$

an. Davon wird:

$$m \cdot r F(t) (1 - \varrho - \mu - \nu) (1 - a)^{2x}$$

unregelmässig reflectirt und absorbirt. Ebenso wird die diffus aus dem Medium hinausgebrochene Strahlung nach dem oben Gesagten absorbirt:

$$n \cdot r \cdot F(t) (1 - \varrho - \mu - \nu) (1 - a)^{2x}$$

Wieder regelmässig nach  $RR'$  zurückreflectirt wird:

$$r^2 F(t) (1 - \rho - \mu - \nu) (1 - a)^{2x} \text{ u. s. w.}^1)$$

Wenn wir die unterstrichenen, d. h. absorbirten Ausdrücke addiren, so haben wir, weil  $(1 - a)$  und  $r$  immer kleiner als 1 ist:

$$(3) \quad \alpha_t = \frac{1 - \rho - \mu - \nu}{1 - r(1 - a)^x} [1 - (1 - a)^x (1 - m - n)] + \mu + \nu.$$

Dies gilt natürlich nur für bestimmte Wellenlängen und Temperaturen, es sollten also eigentlich alle Grössen die Indices  $\lambda$  und  $t$  besitzen; ich habe sie nur der Bequemlichkeit wegen ausgelassen.

(4) Für  $x = \infty$  wird  $\alpha' = 1 - \rho$ , das heisst mit Ausnahme der regelmässig reflectirten Strahlung wird alles absorbirt.

Frühere Arbeiten auf diesem Gebiete. Vollkommen richtig sind jedoch die abgeleiteten Beziehungen nicht. Schon bei der ersten Reflexion ( $\rho$ ) ist der Strahl etwas in den Körper eingedrungen, ebenso ist der Körper nie absolut gleich dicht und gleich mit Masse erfüllt, es werden also auch in der Mitte des Körpers Reflexionen stattfinden, wie dies besonders bei Gasen zu erwarten ist. Wenn man daher gar für  $\rho$  die Fresnel'schen oder andere Formeln einsetzen wollte, so glaube ich, dass die Resultate nur ungefähr sein können. C. Bohn<sup>2)</sup> hat die Fresnel'sche Gleichung zu einer derartigen Berechnung verwendet. Man müsste dann in unseren Formeln  $r = \rho = ((M - 1)/(M + 1))^2$  und  $\nu = m = n = \mu = 0$  setzen, wo  $M$  den Brechungsexponenten des Körpers bezeichnet. Alle diese Annahmen werden aber in den allerseltensten Fällen zulässig sein.

Zöllner's Arbeit über das Ausstrahlungsvermögen. Auch das Ausstrahlungsvermögen unseres Körpers lässt sich schichtenweise mittelst einer geometrischen Progression berechnen. Es hat dies bereits Zöllner<sup>3)</sup> versucht,

1) Wie man leicht sieht, gilt diese Betrachtungsweise für sämtliche Strahlen, deren Einfallswinkel zwischen  $+$  und  $- \arcsin r/R$  liegt.

2) C. Bohn, Pogg. Ann. 127. p. 382. 1866.

3) Zöllner, Pogg. Ann. 142. p. 88. 1870. Zöllner berücksichtigt zunächst Gase, später (Anm. p. 100) auch andere Körper.



und er gelangte zu dem aller Erfahrung widersprechenden Resultate, dass bei hinlänglicher Dicke oder Dichte jeder Körper das Emissionsvermögen eines ideal schwarzen Körpers zeigen müsse. Ein Gold- oder Silberblock strahlt selbst bei unendlicher Dicke ganz anders als ein Kohlenstück. Zöllner hat eben die Oberflächenschicht genau so behandelt, wie die tiefer liegenden.

**Wirkliches Ausstrahlungsvermögen.** Jeder einzelne Strahl hat seinen Ursprung in einem kleinen Raume, welchen ich das Strahlungscentrum nennen werde. In der Raumeinheit eines Körpers sei eine bestimmte Anzahl solcher Strahlungscentra, und die Summe ihrer Wirkungen — ich nenne dieselbe das „wirkliche Ausstrahlungsvermögen“ — sei  $\varphi(t)$ . Es ist dies eine ideelle Summe, denn in Wirklichkeit werden die einzelnen Theilchen sich in ihrer Wirkung stören, indem die vorderen einen Theil der Strahlung der hinteren absorbiren; die physikalische Summe der Wirkungen ist also kleiner.

**Zerlegung des scheinbaren Ausstrahlungsvermögens in seine physikalischen Summanden.** In nebenstehender Figur sei  $RR'$  die total reflectirende Kugelhülle,  $RR' OQ'$  sei die unmittelbar auf  $RR'$  aufgetragene strahlende Substanz.  $A$  ist die schwarze Kugel in der Mitte, deren Radius so gewählt ist, dass ein grösster Kreis derselben die Flächeneinheit einschliesst ( $r = 1/\sqrt{\pi}$ ), der Radius  $R$  der Kugelhülle sei sehr gross gegen  $r$  und gegen die Dicke der strahlenden Substanz  $CB = \frac{1}{2}x$ . Ich werde nun aus  $OQ'RR'$  einen Cylinder  $CC'BB'$  herausausschneiden, dessen Basis die Flächeneinheit repräsentire ( $CC' = 2/\sqrt{\pi}$ ), und dann betrachte ich die Strahlungswirkung dieses Cylinders gegen  $A$  hin.

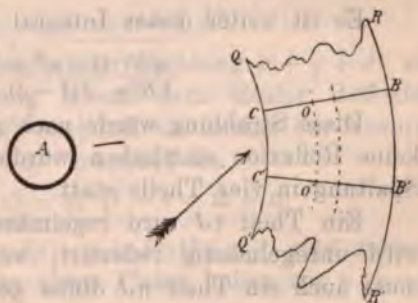


Fig. 2.



In der Raumeinheit seien  $N$  Strahlungscentra, dann wird ein einzelnes Strahlungscentrum  $q(t)/N$ , nach allen Richtungen ausstrahlen; eben dasselbe Theilchen aber wird direct gegen  $A$  einen Werth  $1/4R^2\pi q(t)/N$  hinsenden.<sup>1)</sup> Ein schmaler Streifen unseres Cylinders von der Dicke  $d\xi$  strahlt also  $1/4R^2\pi(q(t)d\xi)$  gegen  $A$  direct und ebenso viel mittelst Reflexion über  $BB'$ . Wenn nun aber  $a$  der wirkliche Absorptionscoefficient unserer Substanz ist, so wird der erste Betrag, wenn  $CQ = \xi$  gesetzt wird, infolge der Absorption auf:

$$\frac{q(t)}{4R^2\pi} (1-a)^\xi d\xi,$$

der zweite aber auf:

$$\frac{q(t)}{4R^2\pi} (1-a)^{x-\xi} d\xi,$$

sinken. Dabei ist einstweilen die Reflexion an  $CC'$  noch nicht berücksichtigt. Unter dieser Beschränkung ist die Strahlung des ganzen Cylinders  $CC'BB'$  gegen  $A$  hin:

$$\frac{q(t)}{4R^2\pi} \left[ \int_{\xi=0}^{\xi=\frac{x}{2}} (1-a)^\xi d\xi + \int_{\xi=\frac{x}{2}}^{\xi=0} (1-a)^{x-\xi} d\xi \right].$$

Es ist weiter dieses Integral gleich:

$$\frac{q(t)}{4R^2\pi} \frac{(1-a)^x - 1}{l(1-a)} = J.$$

Diese Strahlung würde nach  $A$  gelangen, wenn bei  $CC'$  keine Reflexion statthaben würde. So aber findet da eine Spaltung in vier Theile statt.

Ein Theil  $rJ$  wird regelmässig, ein anderer Theil  $mJ$  wird unregelmässig reflectirt; wo diffuse Zerstreuung ist, muss auch ein Theil  $nJ$  diffus gebrochen werden. Es sind hier  $r$ ,  $m$  und  $n$  analoge Coefficienten wie  $r$ ,  $m$  und  $n$  auf p. 481. Zur mittleren Kugel gelangt also zunächst  $J(1-r-m-n)$ .

Zugleich gelangt aber auch nach  $CC'$  von aussen her

1) Denken wir uns nämlich um dieses Theilchen als Centrum eine schwarze Kugelhülle mit dem Radius  $R$  gelegt, so wird alle Strahlung absorhirt; es wird daher die Flächeneinheit in der Entfernung  $R$  obigen Betrag erhalten.

in schiefer Richtung (der Pfeil in obiger Zeichnung) eine Strahlenmenge, welche von Nachbarbezirken und gegenüberliegenden Theilen der Kugelhülle ausgestrahlt wird. Davon geht ein Theil mittelst diffuser Reflexion nach  $A$ , ein anderer Theil gelangt in entgegengesetzter Richtung durch diffuse Brechung in unser Medium. Der erstere Theil habe die absolute Grösse  $\lambda$ , der zweite die Grösse  $p$ .

Wenden wir uns nun zu jenen Strahlungen, welche beim Anlangen des Hauptstrahles an  $CC'$  diffus nach rückwärts reflectirt, und nach auswärts gebrochen werden. Von diesen beiden Mengen  $nJ$  und  $mJ$  gelangt [aus analogen Gründen wie vorher  $\mu \cdot F(t)$  und  $\nu \cdot F(t)$ ] fast gar nichts zu  $A$ .

Hingegen empfängt aber  $CC'$  von rückwärts aus der Kugelschale in schiefer Richtung eine nicht unbeträchtliche Strahlenmenge, zu welcher auch die Strahlungscentra in  $CBOR$  und  $C'B'O'R'$  mitwirken. Diese Strahlen fallen unter allen möglichen spitzen Winkeln auf  $CC'$  auf. Davon gehe durch diffuse Reflexion die Wärmemenge  $q$  in normaler Richtung nach rückwärts, während infolge diffuser Brechung  $k$  nach  $A$  gelangt.

Es tritt also in normaler Richtung:

$$\underline{J(1 - r - m - n) + \lambda + k^1)}$$

aus, während in entgegengesetzter Richtung  $p + q + Jr$  zurückgeht. Diese Strahlung kommt nach idealer Reflexion bei  $RR'$  wieder nach  $CC'$ , nachdem sie infolge der Absorption auf  $(p + q + Jr)(1 - a)^x$  gesunken ist.

$$\underline{(p + q + Jr)(1 - a)^x(1 - r - m - n)}$$

tritt gegen  $A$  aus und  $r(p + q + Jr)(1 - a)^x$  geht zurück. Beim Wiederanlangen am alten Platze haben wir  $r(p + q + Jr)(1 - a)^{2x}$  und austreten wird:

$$\underline{r(p + q + Jr)(1 - a)^{2x}(1 - m - r - n) \text{ u. s. w.}^2)}$$

Es wird also die Gesamtwirkung sein:

1) Sämmtliche Grössen, welche Wärmemengen anzeigen, die von  $A$  absorbirt werden, sind unterstrichen.

2) Sämmtliche Strahlen, deren Emissionswinkel zwischen  $+$  und  $-\text{arc sin } r/R$  liegt, werden in derselben Weise berücksichtigt.

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\varphi(t)}{4\pi R^2} \frac{(1-a)^x - 1}{l(1-a)} \frac{1-r-m-n}{1-r(1-a)^x} + \\ (p+q) \frac{(1-a)^x (1-r-m-n)}{1-r(1-a)^x} + \lambda + k. \end{array} \right.$$

Selbstverständlich müsste man hier alle betreffenden Grössen eigentlich mit den Indices  $\lambda$ ,  $t$  versehen, um anzuzeigen, dass obige Beziehung nur für eine bestimmte Temperatur und Wellenlänge Gültigkeit hat. Das  $\varphi(t)$  aus dieser Gleichung in experimenteller Weise genau zu bestimmen, ist nicht möglich, weil  $K$ ,  $\lambda$ ,  $p$  und  $q$  in ihrer Abhängigkeit von der Dicke der strahlenden Schicht nicht unmittelbar bestimmbar sind. Doch lässt sich leicht eine andere Beziehung auffinden, welche eine einfache indirecte Bestimmung des  $\varphi(t)$  erlaubt.

Eine neue Beziehung für das Kirchhoffsche Gesetz. Es sei:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{ll} p \frac{4\pi R^2 l (1-a)}{\varphi(t)} = p & - k \frac{4\pi R^2 l (1-a)}{\varphi(t)} = k \\ q \frac{4\pi R^2 l (1-a)}{\varphi(t)} = q & - \lambda \frac{4\pi R^2 l (1-a)}{\varphi(t)} = \lambda \end{array} \right.$$

Dann geht der Ausdruck (5) über in:

$$(7) \quad \frac{1}{4\pi R^2} \frac{\varphi(t)}{[-l(1-a)]} \left\{ \frac{1-r-m-n}{1-r(1-a)^x} [1 - (1-a)^x (1-p-q)] + [k + \lambda] \right\}.$$

Ich werde nun mit dieser Grösse jenen Werth in Verbindung bringen, welchen wir (2) für das scheinbare Absorptionsvermögen aufgestellt haben.

Damit Gleichgewicht bestehe, muss die Wärmemenge (7), welche  $CC'$  in der Richtung nach  $A$  verlässt, ebenso gross sein als die in unserem Cylinder  $CC'BB'$  absorbirte Strahlung. Der Durchmesser der Kugel  $A$  ist mit  $1/\sqrt{\pi}$  festgesetzt worden, es ist daher die Gesamtausstrahlung der inneren Kugel<sup>1)</sup> gleich  $4(1/\sqrt{\pi})^2 \pi F(t)$ , welche Strahlung ganz auf die äussere Kugel auffällt.

Die Flächeneinheit der äusseren Kugel empfängt also eine Strahlung:

1) Bei einem ideal schwarzen Körper ist ein Unterschied zwischen wirklichem und scheinbarem Ausstrahlungsvermögen undurchführbar, weil wir da einen idealen, in der Wirklichkeit nur angenähert vorkommenden Fall vor uns hätten.



$$\frac{1}{4R^2\pi} 4 \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right)^2 \pi F(t) = \frac{F(t)}{R^2\pi}.$$

Es wird also statt der Kirchhoff'schen Formel:

$$\alpha_t F(t) = f(t),$$

setzen sein, mit Rücksicht darauf, dass  $a = \alpha$ ,  $r = \tau$ ,  $m = \mu$ ,  $n = \nu$ :

$$F(t) \{ (1 - \rho - \mu - \nu) [1 - (1 - a)^x (1 - m - n)] + \mu + \nu \} \\ = - \frac{\varphi(t)}{4l(1-a)} \{ (1 - r - m - n) [1 - (1 - a)^x (1 - m - n)] + l + l' \}.$$

Nun ist aber folgender Satz zu berücksichtigen:

„Ein Lichtstrahl gelange von dem Punkte  $A$  nach beliebig vielen Brechungen, Reflexionen u. s. w. nach dem Punkte  $B$ . In  $A$  lege man durch seine Richtung zwei beliebige, aufeinander senkrechte Ebenen  $a_1$  und  $a_2$ , nach welchen seine Schwingungen zerlegt gedacht werden. Zwei ebene Ebenen  $b_1$  und  $b_2$  werden durch den Strahl in  $B$  gelegt. Alsdann lässt sich beweisen: Wenn die Quantität  $J$  der Ebene  $a_1$  polarisirten Lichtes von  $A$  in der Richtung des besprochenen Strahls ausgeht, und davon die Quantität  $K$  nach der Ebene  $b_1$  polarisirten Lichtes in  $B$  ankommt, wird rückwärts, wenn die Quantität  $J$  nach  $b_1$  polarisirten Lichtes von  $B$  ausgeht, dieselbe Quantität nach  $a_1$  polarisirten Lichtes in  $A$  ankommen.“<sup>1)</sup>

Durch successive Anwendung dieses Principes vereinigen sich unsere Gleichungen ungemein.

In der normalen Richtung, die ich mir sehr tief denke<sup>2)</sup>, kommt nach Gleichung (7) für  $x = \infty$ :

$$J = \frac{\varphi(t)}{-4R^2\pi l(1-a)}.$$

Die diffus in 1 zerstreute Strahlung ist  $mJ$ ; es muss aber das Medium ebenso viel schiefe Strahlen nach 1 senden, dass dieser Theil in entgegengesetzter Richtung wieder abgesetzt wird, da ja nach dem Helmholtz'schen Satze die einzelnen Summanden gleich sein müssen. Diese letztere

1) Helmholtz, Physiolog. Optik. p. 169. 1867.

2) Es wäre bei Russ etwa 0,07 mm und bei NaCl etwa 3,4 mm. — Mari, Wied. Beibl. 3. p. 33. 1879. Deventer, Wied. Beibl. 4. 62. 1880.

Strahlung nannten wir  $q$ . Es muss also  $q = m \cdot J$  oder nach Gleichungen (6) und (9)  $m = q$  sein.

Von (5,1) (Fig. 1) gelangt ferner durch diffuse Brechung  $nJ$  nach aussen. Auf dem umgekehrten Wege gelangt die Menge  $p$  nach (1,5). Es ist also  $n \cdot J = p$  oder nach (6) und (9)  $n = p$ .

Ferner folgt aus unserer Zeichnung und aus dem Helmholtz'schen Principe unmittelbar, dass:

$$\mu \cdot F(t) = \lambda \quad \text{und} \quad \nu \cdot F(t) = k,$$

sein muss, sodass von der Gleichung (8) nur mehr übrig bleibt:

$$F(t) (1 - \rho - \mu - \nu) = - \frac{q(t)}{4t(1-a)} (1 - r - m - n).$$

Wenn in senkrechter Richtung von aussen die Strahlungseinheit eintritt, sinkt sie im Medium auf  $(1 - \rho - \mu - \nu)$ ; wenn aber in der umgekehrten Richtung die Strahlungseinheit auf  $OO'$  auffällt, sinkt sie auf  $(1 - r - m - n)$ . Es muss daher:

$$1 - \rho - \mu - \nu = 1 - r - m - n,$$

sein, sodass schliesslich nur mehr die Beziehung übrig bleibt:

$$(10) \quad -4t(1-a) = \frac{q(t)}{F(t)}.$$

Diese Gleichung gilt für eine bestimmte Wellenlänge und gibt mir den Zusammenhang zwischen dem wirklichen Absorptionscoefficienten  $a$  und dem wirklichen Ausstrahlungsvermögen  $q(t)$ .

Wenn ich Gleichung (9) und (10) verbinde, so heisst das: jeder Körper würde, sobald er in der betreffenden Richtung hinlänglich dick ist, genau so wie ein schwarzer Körper strahlen, wenn es keine Reflexion der Strahlung beim Herausritte aus dem Medium geben würde. Wenn wir also bei hinlänglicher Dicke, und das strebten die meisten Experimentatoren an, das scheinbare Ausstrahlungsvermögen eines Körpers messen, haben wir nur das Reflexionsvermögen gemessen.

Nach Gleichung (4) misst man aber bei hinlänglicher Dicke statt des Absorptionsvermögens ebenfalls das Reflexionsvermögen. Die allermeisten experimentellen Nachweise des Kirchhoff'schen Gesetzes sind ungenügend; sie zeigen

nur, dass das Reflexionsvermögen innerhalb der beobachteten Temperaturintervalle constant blieb.

Discussion der erhaltenen Gleichung. Wenn ich also die einzelnen Wirkungen der einzelnen Strahlungscentra per Raumeinheit summiren könnte, so wäre das für eine bestimmte Wellenlänge und Temperatur die Zahl  $\varphi(t)$ . Die Einheit der Länge absorbirt von der Einheit der auffallenden Strahlung eben derselben Wellenlänge den Theil  $a$ .

Dann gilt die Reihe:

$$-4l(1-a) = a + \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{3} + \dots = \frac{\varphi(t)}{4F(t)},$$

wobei  $F(t)$  die Strahlung eines schwarzen Körpers bei derselben Temperatur bedeutet.

Diese Gleichung für das wirkliche Absorptionsvermögen weicht von der von Kirchhoff für das scheinbare Absorptionsvermögen aufgestellten bedeutend ab.

Nun hat man für die Kirchhoff'sche Function in der Natur der Aetherschwingungen mechanische Gründe finden wollen. Diese Anschauung kann beibehalten werden. Der Grund der periodischen Aetherbewegung, als welche wir einen Wärmestrahle aufzufassen genöthigt sind, ist wahrscheinlich eine harmonische Massenbewegung im strahlenden Körper.

Man spricht gewöhnlich von schwingenden Moleculen. Dieser Anschauungsweise vermag ich mich nicht anzuschliessen. Hg-Dampf besteht aus Atomen, welche in unregelmässigen Bahnen hin und her sausen; trotzdem aber haben wir in diesem Falle ein aus vielen Linien bestehendes, sehr complicirtes Spectrum. Es ist also vielmehr wahrscheinlicher, dass die Strahlungscentra innerhalb des Atomes liegen, dessen Untheilbarkeit ja doch nur, eine vorläufige Grenze, den Mängeln der uns zu Gebote stehenden Methoden zuzuschreiben ist.

Nehmen wir nun als Raumeinheit einen Würfel, in welchem ein einziges Strahlungscentrum sich befindet. Es absorbirt dann ein einziges solches Theilchen, dessen Durchmesser dann die Längeneinheit, den Theil  $a'$  der auffallenden Strahlung. Dieses  $a'$  ist sicher so klein, dass es gegen Eins



zu vernachlässigen ist. Es wird also, sowie es sich um Strahlung von einem sehr kleinen Strahlungscentrum handelt, die Absorption für die Theilchen nach wie vor durch die einfache Kirchhoff'sche Beziehung ausgedrückt. Das muss auch sein, sonst würde ein Strahlungscentrum in der Mitte eines Körpers von selbst immer wärmer oder kälter werden.

Der Widerspruch meiner Formel ist also nur ein scheinbarer, bedingt durch Anwendung der Infinitesimalrechnung auf Beziehungen, die nicht infinitesimal gedacht werden können.

$\alpha$  und  $\varphi(t)$  sind Zahlen, die gewiss Aufschlüsse geben werden über moleculare Vorgänge des Körpers. Kirchhoff stellte sein Gesetz vor mehr als zwanzig Jahren auf, es lieferte eine in vielen Fällen unersetzbare Methode der chemischen Analyse; trotz unzähliger Versuche aber über Absorption und Strahlung sind wirkliche Beiträge zur „Molecularphysik“ wohl nur in sehr geringer Anzahl geliefert worden, die Function selbst ist uns immer noch unbekannt. Sie scheint also nicht so einfach zu sein, wie der berühmte Entdecker der Spectralanalyse vermuthete, sodass es mir erlaubt schien, in der soeben durchgeführten Weise die Zerlegung dieser Function in ihre physikalischen Summanden anzudeuten.

## II. Absorption und Ausstrahlung bei verschiedener Temperatur.

Folgerungen aus Kirchhoff's Gesetz. Die Gleichung (1):

$$\alpha_t = \frac{f(t)}{F(t)}$$

gilt sowohl für die Gesamtstrahlung als auch für die einzelnen Wellenlängen. Daraus folgt unmittelbar:

$$(11) \quad \alpha_t : \alpha_{t'} = \frac{f(t)}{f(t')} : \frac{F(t)}{F(t')}.$$

Es verhalten sich also die Absorptionsvermögen einer beliebigen Schicht eines beliebigen Körpers bei zwei verschiedenen Temperaturen, sowohl gegenüber der Gesamtstrahlung als auch gegenüber den einzelnen Wellenlängen, genau ebenso, wie der Ausstrahlungsanstieg der untersuchten Schicht zum Ausstrahlungsanstieg eines total schwarzen

Körpers. Die Aenderung des Absorptionsvermögens mit der Temperatur wird also um so geringer sein, je ähnlicher der Zusammenhang zwischen Strahlung und Temperatur für den betrachteten und für einen schwarzen Körper ist.

Ausser dieser Aenderung des Absorptionsvermögens mit der Temperaturänderung beider Flächen lässt sich noch eine zweite Aenderung ins Auge fassen, welche von der Temperaturänderung der strahlenden schwarzen Fläche allein herrührt.

Unabhängigkeit des scheinbaren Absorptionsvermögens von der Temperatur des strahlenden Körpers. Bei jeder wie immer gearteten Betrachtungsweise auf vorliegendem Gebiete muss als erste Grundannahme das Gesetz aufgestellt werden, dass die wirkliche Absorption  $\alpha$  unabhängig ist von der Grösse der Amplitude der einfallenden Strahlung; man könnte ja im entgegengesetzten Falle nie berechnen, was eine  $x$  mal so dicke Schicht absorbiert, wenn die Absorption der Längeneinheit gegeben ist, weil beim Eindringen der Strahlung in den Körper die Amplituden immer kleiner werden. In ganz derselben Weise ist auch das reflectirte Licht immer derselbe Bruchtheil des einfallenden, wie gross auch des letzteren Intensität sein mag. Diese Ansicht findet sich bekanntlich in den theoretischen Arbeiten von Fresnel, Cauchy u. s. w., und ist auch noch nie eine gegentheilige experimentelle Erfahrung gemacht worden. Wenn also  $\rho$  in unserer Formel für verschieden starke Zustrahlung gleich bleibt, dann muss aus denselben Gründen die diffuse Zerstreuung von der Intensität der einfallenden Wellenbewegung unabhängig bleiben, da ja die Ursache dieser Zerstreuung in der Unebenheit der Trennungsfläche zu suchen ist, und so der eigentliche Ursprung derselben gleichfalls eine regelmässige Reflexion bildet. Nachdem so  $\rho$  und  $\mu$  von der Intensität der einfallenden Strahlung unabhängig sind, muss das auch beim zerstreut gebrochenen Lichte, bei  $\nu$  der Fall sein.

Es ist daher auch die aus allen diesen Theilen zusammengesetzte scheinbare Absorption unabhängig von der Intensität der auffallenden Strahlung. Man



sieht also, dass die Temperatur des strahlenden, schwarzen Körpers für den Absorptionscoefficienten ohne Einfluss ist. Wie verhält es sich aber mit der Temperatur der empfangenden Fläche? Was wird absorbirt, wenn ich die Temperatur der empfangenden Fläche immer mehr und mehr erhitze?

Abhängigkeit des scheinbaren Absorptionsvermögens von der Temperatur der empfangenden Fläche. Hier ist zunächst sehr zu betonen, dass die Aenderungen des Reflexionsvermögens und die eventuelle Aenderung des wirklichen Absorptionsvermögens immer scharf getrennt werden müssen.

$\rho$  ist sicher mit der Temperatur veränderlich, doch werden diese Aenderungen, so lange nicht ein anderer Aggregatzustand des Körpers eintritt, nicht sehr bedeutend sein. Das Reflexionsvermögen wird als Function des Brechungsexponenten angesehen, und da letzterer, besonders bei festen Körpern, sich sehr wenig mit der Temperatur ändert, wird auch  $\rho$  sich ziemlich gleich bleiben.

Ich denke mir nun einen Körper, wo das der Fall ist, oder einen solchen, wo  $\rho$  so klein ist, dass dessen Aenderung auf  $\alpha$  keinen Einfluss hat. Dann wird  $\alpha$  nur beeinflusst werden durch Aenderungen von  $a$ . Ueber die Abhängigkeit dieses wirklichen Absorptionsvermögens  $a$  von der Temperatur des betreffenden Körpers lässt sich im von vorn herein wohl kaum etwas Bestimmteres sagen.  $a$  kann veränderlich sein,  $a$  kann constant sein. Aber die Phänomene sind anzugeben, die, je nachdem die eine oder die andere Hypothese richtig wäre, beobachtet werden müssten.

Wenn  $a$  mit steigender Temperatur grösser oder kleiner wird, so kommt die Strahlung bei höheren Temperaturen aus geringerer oder grösserer Tiefe, die Anzahl der wirksamen Strahlungscentra wird dann vermindert oder vermehrt. Diese Complication der Erscheinung ist viel grösser, als sie auf den ersten Blick erscheint. Für diesen Fall gäbe es eine Arbeit von solchem Umfange, dass ein Ziel einstweilen noch nicht abzusehen wäre.

Man findet gewöhnlich angegeben, dass  $\alpha$  mit steigender



Temperatur steigt;<sup>1)</sup> ja man hat sogar höchst merkwürdige Schlüsse in dieser Richtung gezogen. Denken wir an die Gleichung  $f(t) = \alpha_t F(t)$ .

„Da nun mit steigender Temperatur die Werthe von  $f(t)$  nach den bisherigen Beobachtungen als wachsend gefunden wurden, so werden auch die Werthe von  $\alpha_t$  bei höherer Temperatur im allgemeinen grösser als bei niedriger Temperatur vorausgesetzt werden müssen.“<sup>2)</sup> Der Werth einer derartigen Schlussfolgerung richtet sich selbst: ist doch auch  $F(t)$  variabel mit der Temperatur.

Ueber die Constanz des wirklichen Absorptionsvermögens. Wenn ich dagegen  $a$  als constant ansehe, dann werden die meisten verwickelten und einander oft widersprechenden Angaben aus vorliegendem Gebiete klar und einfach.

Mit Gleichung (19) vereinigt, gibt diese Hypothese:

$$(12) \quad -4I(1-a) = \frac{\varphi(t)}{F(t)} = \frac{\varphi(t')}{F(t')}.$$

Das wirkliche Ausstrahlungsvermögen ist immer der gleiche Bruchtheil des Ausstrahlungsvermögens eines schwarzen Körpers. Dies gilt zunächst für eine bestimmte Wellenlänge.

Nun absorbiert Russ selbst bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die äussersten violetten Strahlen<sup>3)</sup>, er muss daher auch bei eben dieser Temperatur nach dem Kirchhoff'schen Gesetze Strahlen aussenden. Wenn irgend ein Körper in der Glühhitze ( $T$ ) violette Strahlen aussendet, so muss für diese Wellenlänge:

$$\frac{\varphi(T)}{F(T)} = \frac{\varphi(t)}{F(t)}$$

sein. Da nun  $F(t) > 0$  ist, so muss auch  $\varphi(t) > 0$  sein. Soweit die durch Aenderung des Reflexionsvermögens  $\rho$  herbeigeführten Variationen klein sind, ist dann aber auch  $f(t)$

1) Wüllner, Exper. Phys. 2. p. 255.

2) Zöllner, Pogg. Ann. 142. p. 105. Ich habe nur andere Buchstaben eingeführt.

3) Jaques, Proc. of Amer. Acad. 14. 1870. Es gilt dies nicht nur von Russ, es gibt sehr viele Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur vorzugsweise die violetten Strahlen absorbiren (Soret, Wied. Beibl. 3.) also müssen sie bei derselben Temperatur violette Strahlen aussenden.

grösser als Null. Das heisst: Jeder Körper sendet bei der tiefsten Temperatur schon alle Strahlen aus, die er bei der höchsten Temperatur aussendet, so lange der Körper derselbe, d. h. chemisch identisch bleibt. Eventuelle (gewöhnlich sehr kleine) Abweichungen rühren her von einer Veränderung des Reflexionsvermögens, nicht aber von einer molecularen Aenderung der Schwingungsformen.

Relative spectrale Vertheilung der ausgestrahlten Energie. Denken wir uns nun nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise zwei Curven, welche für eine bestimmte Temperatur die Vertheilung der Wärmeintensität im Spectrum angeben. Die Abscissen stellen die Wellenlängen, die Ordinaten die ausgestrahlten Wärmemengen dar. Die eine Curve *A* repräsentire die Strahlung eines schwarzen, die andere, *B*, die Strahlung eines beliebigen anderen Körpers bei derselben Temperatur. Wir haben dann in Gleichung (13) gezeigt, dass der Quotient der zur gleichen Abscisse gehörigen Ordinaten *A* und *B* für alle Temperaturen identisch sein muss. Wenn daher mit steigender Temperatur das Maximum der Curve *A* in der Richtung gegen Violett sich verschiebt, so muss auch dasselbe bei *B* der Fall sein. Gibt es daher irgendwelche Körper *B*, deren Maxima für verschiedene Temperaturen am gleichen Platze bleiben, so muss auch die Curve *A* in ihrer relativen Zusammensetzung dieselbe geblieben sein.

Um ein Beispiel aus vielen anzuführen: Jod liefert für 40° C. eine Curve, deren Maxima an dieselben Wellenlängen fallen, wie bei 3259° C.<sup>1)</sup> Wenn ich also Jod erhitze, dessen Curve bekanntlich sehr viele Maxima besitzt, so bleiben diese stets an derselben Stelle, die Ordinaten wachsen proportional, denn nur so kann der Gesamteindruck stets derselbe sein. Dann verlangt aber Gleichung (12), dass die Curve *A* in derselben Weise in die Höhe steigt, dass auch für die Strahlung eines schwarzen Körpers die Ordinaten für alle Wellenlängen proportional wachsen. Die spectrale Ver-

1) Wüllner, Pogg. 120. p. 158. 1863.



theilung der ausgestrahlten Energie ist relativ für alle Temperaturen dieselbe, sofern nicht die Aenderung des Reflexionsvermögens störend einwirkt.

Ebenso wie Jod lassen sich noch unzählige Körper auf finden. Die spectrale Vertheilung sei für alle in der angegebenen Manier, auf dasselbe Coordinatensystem bezogen, gezeichnet. Es würde das aussehen, wie ein Hochgebirgs-panorama mit unzähligen Spitzen und Thälern. Die Curve der schwarzen Strahlung spannt sich gleich einem Firmamente darüber. Wenn nun in der altgeglauten Weise das Maximum dieser alles überwölbenden Curve sich langsam in der Richtung gegen Violett verchieben würde, müssten alle anderen Spitze derselben Tendenz huldigen, es müssten die näher dem Violett liegenden auf Kosten der anderen wachsen.<sup>1)</sup> Dass letzteres aber nicht der Fall, ist gewiss.

Ich glaube daher, dass, so lange keine chemische Aenderung vorgeht, jedes Spectrum in Bezug

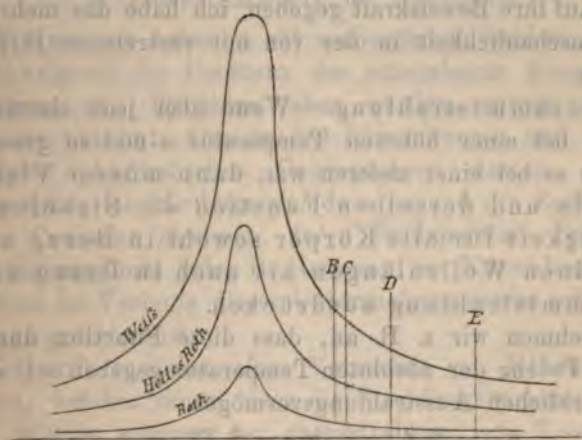


Fig. 3.

auf die relative Vertheilung der ausgestrahlten Intensitäten ganz unabhängig ist von der Temperatur.

1) Eine unmittelbare Folge dieser Anschauung scheint mir zu sein, dass dann alle Körper bei genügend hoher Temperatur violett erscheinen müssten.



Eventuelle Ausnahmen rühren daher, dass die ausgestrahlte Wärme beim Austritte aus dem Medium in verschiedenem Grade ins Innere zurückreflektirt wird.

Einen wirklichen Beweis kann hier nur das Experiment geben. Die einzigen directen Messungen dieser Art rühren her von Jacques.<sup>1)</sup> Ich halte die Art seiner Temperaturbestimmung (Widerstand des glühenden, ausstrahlenden Drahtes) für unrichtig; die Curven in nebenstehender Zeichnung habe ich daher ohne Temperaturangabe gegeben. Es sind die Intensitäten für verschiedene Wellenlängen, gemessen im prismatischen Spectrum durch eine Thermosäule mit schmaler Oeffnung, wenn als ausstrahlender Körper Kupferoxyd, auf einem glühenden Platindrahte aufgetragen, verwendet wurde.

Es sind aber die angewandten Temperaturintervalle sehr geringe, ich habe obige Zeichnung nur zum Theil mit Rücksicht auf ihre Beweiskraft gegeben, ich habe das mehr wegen der Anschaulichkeit in der von mir vertretenen Hypothese gethan.

Gesamtstrahlung. Wenn aber jede einzelne Ordinate bei einer höheren Temperatur  $n$ -mal so gross wird, als sie es bei einer tieferen war, dann müssen Vielfache von ein und derselben Function die Strahlungsabhängigkeit für alle Körper sowohl in Bezug auf die einzelnen Wellenlängen als auch in Bezug auf die Gesamtstrahlung ausdrücken.

Nehmen wir z. B. an, dass diese Function durch die vierte Potenz der absoluten Temperatur gegeben sei, so sind die wirklichen Ausstrahlungsvermögen:

$$q_{\lambda 1} = \beta_1 T^4, \quad q_{\lambda 2} = \beta_2 T^4 \dots \dots \dots$$

Durch Addition erhalten wir:

$$\Sigma q_k = T^4 \Sigma \beta^2),$$

d. h. auch die Gesamtstrahlung muss dann der vierten Po-

1) Jacques, Proc. of Amer. Acad. 14. p. 408. 1880. — Wied. Beib. 3. p. 865. 1879.

2) Siehe Stefan, Wien. Ber. 79. II. Abth. p. 391. 1879.

tenz proportional sein. Das gilt auch für das scheinbare Ausstrahlungsvermögen, so lange nicht bei verschiedenen Temperaturen die Strahlung von der Oberfläche des Körpers in verschiedener Weise ins Innere zurückreflectirt wird. Es wird dies also besonders bei wenig spiegelnden Flächen der Fall sein.

### III. Einige experimentelle Erläuterungen zu vorstehendem Capitel.

Gleichzeitig mit der Widerlegung eventueller Einwürfe will ich im Folgenden mehrere neue experimentelle Daten besprechen. Obschon diese für die Richtigkeit meiner Hypothese nicht endgültig beweisend sind, werden sie doch sicherlich ungemein die bisherige Auffassung der einschlägigen Erscheinungen modificiren.

Ich will die Experimente in thermometrische und photometrische eintheilen.

#### a) Thermometrische Versuche.

Die meisten Arbeiten auf vorliegendem Gebiete nehmen stillschweigend die Constanz des scheinbaren Absorptionsvermögens an. Trotzdem aber wurden, soweit mir die Literatur bekannt, niemals die folgeschweren und überaus wichtigen physikalischen Consequenzen daraus gezogen. Ebenso wenig ist mir bekannt, dass jemand die Zulässigkeit obiger Constanz bewiesen, deren fundamentale Bedeutung als Ausgangspunkt jeder Bestimmung der Kirchhoff'schen Function im Verlaufe dieser Untersuchung gewiss schon klar zu Tage getreten ist.

Ich will zunächst eines Versuches von Ritchie<sup>1)</sup> erwähnen, welcher zeigte, dass die Strahlungswirkung (absorbirte Wärme weniger der ausgestrahlten) von Russ gegen irgend einen Körper ebenso gross ist, als die Strahlungswirkung dieses Körpers gegen Russ.

Strahlung zweier nicht sich einschliessender Flächen. Ritchie's Versuch. Jede unserer gewöhnlichen Messungen ist combinirt aus der Strahlung zweier Flächen. Die

1) Ritchie, Pogg. Ann. 28. p. 378. 1833.

Grösse der empfangenden schwarzen Fläche am thermometrischen Instrumente sei  $c$ , die Grösse der gegenüberstehenden schwarzen Fläche sei  $b$ , so haben wir zunächst bei Temperaturgleichheit der beiden Flächen mit der im übrigen beliebigen Umgebung keine Wärmeänderung:

$$xbF(t) - cF(t) + C = 0,$$

$cF(t)$  ist nämlich die von der thermometrischen Fläche ausgestrahlte Wärmemenge,  $xbF(t)$  ist der von der eigentlich strahlenden Fläche wirksame Theil, während  $C$  die wegen der Strahlung der Umgebung nöthige Correction bedeutet. Obige Gleichung aufgelöst, gibt:

$$C = cF(t) - xbF(t).$$

Diese Correctur, die Strahlung der Umgebung, bleibt gleich, auch wenn ich die ausstrahlende Fläche  $b$  auf die Temperatur  $t'$  erhitze, sodass die dann gemessene Wärmeänderung am Thermometer wird:

$$(13) \quad D = xbF(t') - aF(t) + [aF(t) - xbF(t)] = xb[F(t') - F(t)].$$

Man kann nun die heisse oder die kalte schwarze Fläche durch einen anderen Körper ersetzen, dessen scheinbares Ausstrahlungsvermögen  $f(t)$ , und dessen scheinbares Absorptionsvermögen  $\alpha_t$  ist. Im ersteren Falle findet man ganz leicht:

$$(14) \quad D_1 = xb f(t') - aF(t) + [aF(t) - xb f(t)] = xb[f(t') - f(t)].$$

Im zweiten Falle hingegen:

$$(15) \quad \begin{cases} D_2 = x \cdot b \alpha_t F(t) - \alpha f(t) + [\alpha f(t) - xb \alpha_t F(t)] \\ \quad = \alpha_t \cdot b [F(t') - F(t)]. \end{cases}$$

Nun sollen nach Ritchie  $D_1$  und  $D_2$  gleich sein, es ist also:

$$\alpha_t F(t') - \alpha_t F(t) = f(t') - f(t).$$

Nach Gleichung (1) ist aber:

$$\alpha_t F(t) = f(t),$$

es bleibt daher:

$$\alpha_t = \frac{f(t')}{F(t')} = \alpha_{t'},$$

d. h. das scheinbare Absorptionsvermögen ist innerhalb der untersuchten Temperaturintervalle unabhängig von der Temperatur.

Der bekannte Versuch Ritchie's mit seinem Differen-



tialthermometer spricht also direct für meine Hypothese; er arbeitete aber nur zwischen 0 und 100° C.

Ebenso liegt die Voraussetzung der Constanz von  $\alpha$ , innerhalb niedrigen Temperaturgrenzen fast allen Arbeiten auf dem Gebiete der Wärmestrahlen zu Grunde. Ich glaube, dies nicht ausdrücklich zeigen zu müssen: konnte man doch nie das Kirchhoff'sche Gesetz beweisen, ohne Annahme dieser Hypothese; man musste sich darüber hinwegsetzen, dass die strahlende Fläche eine andere Temperatur hatte als die absorbirende.

Versuch von de la Prevostaye und Desains.<sup>1)</sup> Diese beiden Experimentatoren wandten bedeutend höhere Temperaturintervalle an und gelangten zu einem dem früheren entgegengesetzten Resultate. Ein Platinblech, das auf einer Seite geschwärzt und auf der anderen Seite mit borsäurem Bleioxyd bedeckt war, strahlte gegen zwei Thermosäulen, deren Ströme gleich waren, wenn das Platinblech mittelst eines galvanischen Stromes auf 100° C. erhitzt wurde. Natürlich waren dann die Abstände der thermometrischen und strahlenden Flächen zweckentsprechend gewählt. Wir erhalten für diesen Fall durch Vereinigung der Gleichungen (13) und (14):

$$xb[F(t') - F(t)] = x'b'[f(t') - f(t)].$$

Es zeigt sich dann, dass bei etwa 550° C. diese beiden Strahlungswirkungen nicht mehr gleich waren. Es wurde die Wirkung des borsäure Bleioxydes im Verhältniss von 75 zu 100 kleiner. Während also bei der vorhergehenden Gleichung, welche für  $t' = 100^\circ$  C. gilt, das:

$$\alpha_{t'} = \alpha_t = \frac{xb}{x'b},$$

sich berechnet, ist unter gleichen Voraussetzungen bei  $t' = 550^\circ$  C. das:

$$\alpha_{t'} = \alpha_t = \frac{100}{75} \frac{xb}{x'b},$$

wir bekämen also ganz voneinander abweichende Werthe. Diese Abweichung wäre viel zu bedeutend, als dass dieselbe durch eventuelle Aenderungen des Reflexionsvermögens er-

1) de la Prevostaye u. Desains, *Compt. rend.* 38. p. 441. 1854.

klärt werden könnte. — Es lässt sich aber leicht zeigen, dass obige Resultate nicht richtig sind.

Ich wiederholte den Versuch. — Das borsaurer Bleioxyd bereitete ich durch Fällen von salpetersaurem Bleioxyd in kalter Lösung mit Borax und trug dasselbe mit Wasser am Platin auf. — Das Resultat des Versuches war dasselbe wie das der französischen Experimentatoren und wurde, als ich eine Temperatur von etwa 1000° C. erreichte, so, dass das borsaurer Bleioxyd bei einer weiteren Temperatursteigerung kaum einen Strahlungszuwachs verrieth. Als ich nun meine Aufmerksamkeit vom Galvanometerfernrohr auf die strahlende Fläche lenkte, bemerkte ich intensiv braune Dämpfe von Untersalpetersäure, welche sich über dem borsaurer Bleioxyd bildeten, und die natürlich den grössten Theil der Strahlung aufhielten. Selbst nachdem ich einen Tag lang über das borsaurer Bleioxyd langsam Wasser laufen liess, um die Reste von den salpetersauren, leicht löslichen Salzen zu entfernen, zeigte sich die beobachtete Erscheinung, wenn auch in geringerem Maasse. Auch dies sehr sorgfältig gereinigte borsaurer Bleioxyd bekam immer beim starken Erhitzen einen schwachen gelblichen Anflug. Wenn derselbe auch von dem nicht speciell darauf Achtenden leicht übersehen werden kann, zumal er die Aufmerksamkeit auf andere zu beobachtende Dinge gelenkt hat, so ist dieser Anflug doch beträchtlich genug, eine Absorption der Strahlung hervorzurufen. Mir wenigstens war es zwar möglich, obigen Bruch  $\frac{100}{75}$  bedeutend der Einheit zu nähern, brauchbare Resultate jedoch konnte ich nicht erhalten.<sup>1)</sup>

Es wird daher ein anderes Verfahren, wonach gegen eine immer gleich temperirte beliebige Fläche eine verschiedene erhitzte schwarze Fläche strahlt, vorzuziehen sein. Ist die relative spectrale Vertheilung der ausgestrahlten Energie immer dieselbe, so muss auch jeder Körper stets dieselbe Menge dieser Strahlung absorbiren, wenn auch sein Absorptionsvermögen gegenüber den verschiedenen Wellenlängen ein sehr verschiedenes ist.

1) Das Emissionsvermögen des geglühten Borates ist trotzdem bei 100° genau das des ungeglühten.



Man liess zwar schon sehr oft verschieden temperirte Flächen gegen eine und dieselbe Substanz strahlen, um die Absorptionen zu finden; man nahm aber das eine mal einen Leslie'schen Würfel, dann ein Kupferblech von  $400^{\circ}$  C., eine Locatelli'sche Lampe u. s. w.<sup>1)</sup> Eine und dieselbe Fläche aber bei verschiedenen Temperaturen einem stets gleich temperirten Körper entgegenzustellen, haben Melloni und in einigen Fällen auch Tyndall versucht.

Versuche von Melloni und Tyndall. Melloni<sup>2)</sup> liess zwei gleiche schwarze Flächen, davon die eine die Temperatur  $100^{\circ}$  C., die andere jedoch die Temperatur  $400^{\circ}$  C. hatte, durch zwanzig verschiedene Körper und durch Combinationen derselben zu je zweien hindurchstrahlen. Es wurden dann aber nicht immer dieselben Wärmemengen absorbiert, je nachdem man die mehr oder minder heisse Wärmequelle anwandte. Da beide Flächen geschwärzt waren, scheint es, als ob hier, wo eine Reflexion nicht denkbar, ein Widerspruch gegen die vorgebrachten Behauptungen vorläge. Wenn nämlich die relative spectrale Vertheilung der ausgestrahlten Energie stets dieselbe bliebe, müssten in beiden Fällen dieselben Wärmemengen absorbiert werden, welche Substanzen man auch als absorbirende verwenden würde.

Ein genaues Eingehen auf die Versuchsanordnung zeigt mir aber, dass diese Versuche Melloni's nicht gegen die ausgesprochenen Ideen beweisend sind.

Die eine Strahlungsfläche war ein mit siedendem Wasser gefüllter Metallwürfel, die zweite Wärmequelle bestand aus einer verticalen, in ihrer oberen Partie gebogenen und an der Hinterfläche mit einer Alkoholflamme erhitzten Metallplatte. Beide Flächen wurden mittelst der Flamme einer Kerze geschwärzt.<sup>3)</sup>

Ich will nun nicht davon sprechen, dass es sehr schwer ist, zwei Flächen in gleicher Dicke mit Russ zu überziehen; ganz unmöglich aber ist es nach meinen Erfahrungen, eine mit flockigem Russ überzogene Metallfläche auf  $400^{\circ}$  C. zu

1) Melloni, La Thermochrôse. I. Naples 1850. p. 164 u. f.

2) l. c. p. 307 u. f.

3) l. c. p. 83 u. f.



bringen, ohne dass der Russüberzug ganz zerstört würde. Man erhitzte beispielsweise nur um  $100^{\circ}$  höher bis zur beginnenden Rothgluth, so bemerkt man mit blossen Auge das Schwinden der oberflächlichen Schwärze; es sieht sich an, als ob der Russ verdampfen würde. Dass eine solche Aenderung schon bei  $400^{\circ}$  C. eintritt, zeigte ich folgendermassen. Die beiden aus gleichem Metall, Kupfer, bestehenden Flächen, wurden gleichmässig geschwärzt, hierauf mittelst eines angelötheten Eisendrahtes miteinander verbunden, während ich noch überdies jede Fläche mittelst eines angelötheten Kupferdrahtes mit je einem Ende eines Galvanometers verband. Es war also ein Thermoelement hergestellt, welches stromlos war, so lange beide strahlenden Flächen gleiche Temperatur hatten. Während die eine Fläche (als Seite eines Leslie'schen Würfels) mittelst siedendem Wasser constant auf  $100^{\circ}$  C. erhalten wurde, erhitzte ich die zweite Fläche sehr allmählich mittelst eines Bunsen'schen Brenners. Als diese zweite Fläche gleichfalls auf die Temperatur  $100^{\circ}$  gebracht war, verschwand natürlich der Thermostrom im Galvanometer, und im selben Moment brachte ich zwischen beide Wärmequellen eine Thermosäule so an, dass sich beide Strahlungen compensirten, dass also ein zweites Galvanometer, welches mit dieser Thermosäule verbunden war, unafficirt blieb. Dann überliess ich das ganze System sich selbst: die eine Fläche wurde durch den Bunsen'schen Brenner immer mehr und mehr bis zu einem stationären Zustande erhitzt. Nach 15 Minuten drehte ich die Bunsen'sche Flamme allmählich zu, sodass die Temperatur der Metallplatte immer mehr sank. Das eine Galvanometer zeigte mir wieder genau den Moment, wo beide strahlende Flächen dieselbe Temperatur,  $100^{\circ}$  C., hatten. Die beiden Strahlungen waren aber jetzt nicht mehr gleich, die Strahlung jener Fläche, welche während der ganzen Zeit continuirlich auf  $100^{\circ}$  C. gehalten wurde, überwog bei weitem. Man sieht also, dass bei leichter und flockiger Berussung die Strahlungsversuche nur im Vacuum, wo keine Verbrennung stattfinden kann, gemacht werden dürfen.<sup>1)</sup>

1) Auch andere Einflüsse wirken oft sehr störend. So hat Verfasser

Bei der ersten Anordnung seiner Versuche hatte Tyndall<sup>1)</sup> einen Leslie'schen Würfel mit siedendem Wasser, bei der zweiten ein erhitztes Kupferblech von  $270^{\circ}\text{C}$ . Obwohl die Absorptionen dieser Strahlungen durch Gase und Dämpfe zu ganz anderen Zwecken gemacht wurden, kann man doch ersehen, dass die Reihenfolge der Absorptionsvermögen, sobald die übrigen Umstände identisch, ganz dieselbe ist. Hingegen findet Tyndall bei späteren directen Versuchen entgegengesetzte Resultate. Tyndall liess Platinspiralen von verschiedenen Temperaturen durch neun verschiedene Dämpfe strahlen, und im allgemeinen stieg die Diathermanität mit der Temperatur des strahlenden Platins.<sup>2)</sup> Bei der angewandten hohen Temperatur blieben aber Aenderungen des Reflexionsvermögens des Platins sicher nicht ohne Einfluss auf die Art der ausgesandten Strahlung. Auch schienen mir die Aenderungen, als ich die Versuche nachmachte, weniger bedeutend, als dieselben Tyndall gefunden.

Eigene Versuche. Zunächst construirte ich einen Apparat, wie ihn nachstehende Figur versinnlicht. *A* ist ein Holzrahmen, in welchem ein blankes Platinblech mittelst eines galvanischen Stromes (21 Bunsen) zum Glühen gebracht werden kann. Das Platinblech (20 mm, 25 mm) war durch Sieden in Königswasser bis auf eine ungemein kleine Dicke gebracht worden, sodass es bei Anwendung des vollen Stromes in intensiver Weissgluth erschien. *B* und *B'* sind zwei hohle Metalltrommeln aus dünnem Messingblech; der Durchmesser der vorderen Scheibe war 15 cm, die Höhe des ganzen Cylinders betrug 1 cm. Oben sind diese Gefässe mit Glashähnen versehen, und unten stehen sie mittelst Kautschukschläuchen *k* und *k'* mit einem U-förmigen Manometer *m* in

derartige Beobachtungen in sehr unangenehmer Weise gemacht, indem er durch drei Monate umsonst gearbeitet, als er die Strahlung bei tiefen Temperaturen ( $-100^{\circ}\text{C}$ .) untersuchte. Die im Russ absorbirte Kohlensäure veränderte bei dieser Temperatur das Ausstrahlungsvermögen in sehr verstärktem Maasse.

1) Tyndall, Contributions to molecular physics in the domain of radiant heat. London 1872.

2) l. c. p. 222.

Verbindung. Dieses Manometer ist gefüllt mit einem Gemisch von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin, deren Dämpfe natürlich auch nach *B* und *B'* dringen, wodurch eine ungemeine Empfindlichkeit gegen Temperaturänderungen

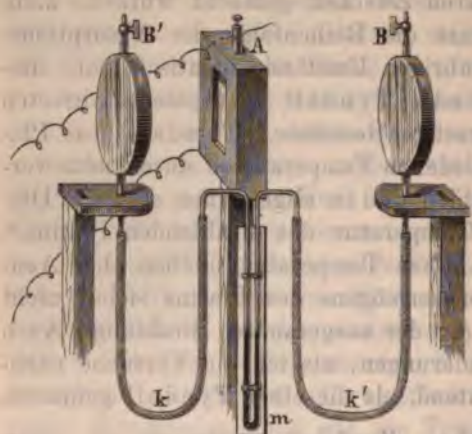


Fig. 4.

erreicht wird. Die Kautschukschläuche haben bei möglicher Dicke im Fleische eine sehr kleine Oeffnung und sind mit einer Glycerinleimlösung gegen die Angriffe der durchstreichenden Dämpfe geschützt. Eine grosse Anzahl von Schirmen zwischen *A* und *B* oder *B'* verhindert, dass andere erwärmte Stellen von

*A* mit alleiniger Ausnahme des Platinbleches gegen *B* strahlen können. *A*, *B* und *B'* sind einzeln auf demselben Schlitten verschiebbar, und über das Ganze erhebt sich ein grosser, 900 mm hoher, 680 mm breiter, 250 mm tiefer Glaskasten, der so eingerichtet ist, dass *B'* auch von aussen mittelst einer feinen Mikrometerschraube verschoben werden konnte.

Der Gang des Versuches war folgender: Die gegen *A* schauende Fläche von *B* war entweder blank oder mit Russ belegt, während auf der entsprechenden Seite von *B'* nacheinander Eisenoxyd, Bleiweiss, borsaures Bleioxyd, Mennige, Kreide, Gyps und Schwefel zur Anwendung kamen. Diese Substanzen wurden theils mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff angemacht aufgetragen, theils wurden sie direct mit etwas Wasser angeklebt, in welcher Weise sie bei einiger Vorsicht auch sehr gut haften. Durch Oeffnen der beiden Hähne wird der Manometerstand corrigirt, und nachdem beide Trommeln sicher hinlänglich mit Dampf gefüllt,



werden die beiden Glashähne sehr behutsam geschlossen. Dann schickte ich den vollen Strom durch das Platin und regulirte die Stellung von  $A$ ,  $B$  und  $B'$ , sodass im Manometer wieder die Flüssigkeit in beiden Schenkeln gleich hoch stand. Die grösste Einstellung machte man mit der Hand, schliesslich jedoch musste man aus der Ferne von aussen her mittelst einer Mikrometerschraube die letzte Einstellung von  $B'$  vornehmen. War das erreicht, so wurde durch Einschalten von Widerständen die Temperatur des strahlenden, zunächst ganz blanken Platinbleches immer mehr erniedrigt. Das Manometer zeigte nun für alle angewandten Temperaturen zwischen  $100^{\circ}$  und mindestens  $1000^{\circ}$  C. vollkommene Ruhe, d. h. vollkommene Gleichheit der Strahlungswirkungen.

Es erschien mir aber unwahrscheinlich, dass die Reflexion auf die Ausstrahlung des Platins und noch dazu eines vollkommen blanken Platins innerhalb so weiter Grenzen ohne Einfluss sein sollte; ich wiederholte daher die Versuche, indem ich  $B$  und  $B'$  durch zwei Eisenblättchen ersetzte, welche unter sich durch einen Neusilberdraht und mit einem Galvanometer durch je einen Kupferdraht verbunden waren. Ich hatte also statt des Differentialthermometers eine Differentialthermosäule. Dabei war die Fixirung der Pulver am Eisenbleche und die gegenseitige Einstellung der strahlenden Flächen u. s. w. genau so wie früher. Bei der höchsten Weissgluth des Platinbleches in der Mitte wurde die Stellung so regulirt, dass die Strahlungswirkungen gegen  $B$  und  $B'$  gleich waren, dass also im Galvanometer kein Strom auftrat, dann konnte ich das Platinblech beliebig in seiner Temperatur variiren, die Wirkungen blieben nach beiden Seiten immer dieselben, kleine unvermeidliche Schwankungen der Galvanometernadel abgerechnet, die mehr oder weniger bei jeder genaueren Spiegelablesung auftreten werden. Durch Abblenden einer Seite des Platinbleches konnte man sich leicht überzeugen, dass diese Schwankungen ein verschwindendes Procent der Gesamtstrahlung ausmachte.

Ich hatte so die Ueberzeugung gewonnen, dass in den beobachteten Fällen die Strahlungswirkungen gleich sind. Da aber die Reflexion bei einem blanken Platinblech gewiss

sehr gross ist, und da diese Reflexion bei verschiedenen Temperaturen sich gewiss auf die einzelnen Wellenlängen verschieden vertheilen wird, glaubte ich zunächst für obige Resultate den Grund darin zu sehen, dass die angewandten pulverförmigen Körper alle Wellenlängen ziemlich gleichmässig absorbiren; denn dann werden auch sehr verschieden zusammengesetzte Strahlungen in gleicher Weise absorbirt werden.

Es wurde nun die Versuchsanordnung so getroffen: Auf die eine Seite des Platinbleches kam eine gewöhnliche Thermosäule, auf die andere Seite legte ich eine horizontale 1430 mm lange Blechröhre, deren vorderes Ende mit einer Steinsalzplatte verschlossen werden konnte, und an deren hinterem Ende eine Thermosäule so eingekittet war, dass ihre eine Fläche durch die Röhre und das Steinsalz hindurch gegen das glühende Platinblech sah. Beide Thermosäulen waren in entgegengesetztem Sinne in dieselbe Leitung eingefügt, in welche auch zwei Galvanometer eingeschaltet waren. Die Röhre konnte mit verschiedenen Gasen und Dämpfen gefüllt werden. Zunächst wurde das Platinblech in sehr hohe Gluth versetzt und dann die freie Thermosäule mittelst eines Tyndall'schen<sup>1)</sup> Schirmes soweit abgeblendet, dass zuerst am groben und schliesslich auch am empfindlicheren Galvanometer kein Strom auftrat; dann wurde der Ausschlag der Galvanometernadel beobachtet, wenn die Intensität der Strahlung des blanken Platinbleches immer mehr vermindert wurde.

Bei Leuchtgas, Kohlensäure und Kohlenoxyd blieb die Strahlungswirkung gleich. Bei  $\text{CO}_2$  und CO aber schien es, als ob die Durchstrahlung bei tieferen Temperaturen etwas leichter vor sich ginge, doch waren die Aenderungen zu gering, um daraus irgend welche Schlüsse ziehen zu können.

Hingegen trat bei den Dämpfen von Alkohol und Aether entschieden eine Aenderung der Absorption mit der Temperatur ein; nur waren diese Abweichungen geringer als nach den Messungen von Tyndall. Ich fand, dass bei einer Temperatur, wo das Platinblech eben noch sichtbar war, bei

1) Tyndall, l. c. p. 10.



Alcohol der Ausschlag 15 mm und bei Aether 30 mm betrug. Stellte ich vor die Röhre einen Schirm, so war der Ausschlag in derselben Richtung in beiden Fällen über 500 mm. Diese Dämpfe lassen also von der Strahlung eines bei  $500^{\circ}$  C. glühenden Platinbleches weniger durch, als von der Strahlung desselben Bleches, wenn dessen Temperatur über  $1000^{\circ}$  C. liegt.<sup>1)</sup> Es ist dies meiner Meinung nach dahin aufzufassen, dass zwar die wirkliche Strahlung des Platins bei allen Temperaturen dieselbe Vertheilung in Bezug auf die einzelnen Wellenlängen aufweist, dass aber die Reflexion sich mit der Temperatur ändert und so auch das scheinbare Ausstrahlungsvermögen beeinflusst. Um das aber zu bemerken, bedarf es eines Körpers, der ein sehr electives Absorptionsvermögen besitzt.

Wenn ich aber das Platinblech mit einer dünnen Graphitschicht überzog, konnte ich dasselbe zwar nicht mehr so hoch erhitzen, ich brachte dasselbe der vermehrten Ausstrahlung wegen nur zu mässiger Rothgluth, dagegen blieb aber das Absorptionsvermögen viel constanter als vorher innerhalb derselben Temperaturgrenzen.

Noch auffallender fand ich diesen Unterschied zwischen der Strahlung eines blanken und eines geschwärzten Platinbleches, wenn ich als zu durchstrahlende Substanz eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff anwandte. Dieselbe war in einem Steinsalzgefäss verschlossen, welches ich demjenigen, das Tyndall anwandte<sup>2)</sup>, nachgebildet habe.

Ich stellte mein gefülltes Steinsalzgefäss unmittelbar vor die Röhre, und wenn bei einer höheren Temperatur Gleichgewicht zwischen der directen und der durch Jod gegangenen Strahlung bewirkt war, zeigte bei tieferen Temperaturen der Galvanometerausschlag, dass dann durch das Jod ein relativ grösserer Strahlungsbetrag durchging als früher. Dies trat

1) Obige Messungen sind nur Beispiele; ich habe dieselben bei verschiedenen Dichten der untersuchten Substanzen und bei verschiedenen Strahlungstemperaturen untersucht. Ich gebe keine genauen Zahlen, weil selbstverständlich jede Temperaturbestimmung illusorisch wäre. Der Sinn der Resultate war immer derselbe.

2) Tyndall, l. c. p. 211.



jedoch in viel weniger auffallender Weise auf, wenn ich das Platinblech mit Graphit schwärzte. Graphit ist immer noch etwas glänzend; bei einem vollkommen schwarzen Körper müsste die Strahlungswirkung in allen betrachteten Fällen immer nach beiden Seiten gleich gewesen sein.

#### b) Photometrische Versuche.

Die Arbeiten Draper's. — Es wird gewiss schon aufgefallen sein, dass die allgemein herrschende Ansicht, dass ein Körper bei immer höher steigender Temperatur zuerst rothes, dann gelbes u. s. w. Licht ausstrahlt, unhaltbar geworden. Es müsste, sofern das Maximum der Lichtausstrahlung irgend eines Körpers im Gelb liegt, das bei allen Temperaturen der Fall sein. Als Beispiel der gewöhnlichen Auffassung diene folgender Satz:

„Der Werth von  $e$  ist zunächst von Null verschieden für das rothe Licht, dann tritt bei einer höheren Temperatur zu dem rothen das gelbe, dann das grüne, blaue u. s. f.“<sup>1)</sup> Als Autor dieser Meinung gilt Draper. Da Gelehrte allerersten Ranges obige Ansicht theilen, muss ich sehr betonen, dass Draper dergleichen nie direct behauptet hat. Seine diesbezüglichen Worte lauten vielmehr.

„Der Schluss, dass, wenn die Temperatur eines Körpers steigt, derselbe Strahlen von wachsender Brechbarkeit ausstrahlt, muss offenbar mit einer gewissen Einschränkung genommen werden. Anstatt dass zuerst Roth, dann Orange, dann Gelb etc. aufeinander folgend sichtbar würden, für welchen Fall das Spectrum an Länge regelmässig wachsen würde, sowie die Temperatur steigt, finden wir an einem glühenden Platinstreifen, dass dasselbe im allerersten Moment, wo es dem Auge sichtbar ist, von  $B$  bis gegen  $F$  reicht, d. h. es ist ungefähr gleich zwei Drittel der ganzen Länge eines Diffractions-

1)  $e$  bedeutet das scheinbare Ausstrahlungsvermögen. Wüllner, Exp. Phys. 2. p. 254. 1875.

spectrums, und beinahe die Hälfte eines prismatischen Spectrums.“<sup>1)</sup>

Diese merkwürdige Thatsache ist meiner Meinung nach ungemein wichtig. Als ich das Experiment zum ersten mal machte, war ich im gewöhnlichen Glauben befangen, als hätte Draper eine andere Ansicht, und ich war sehr angenehm überrascht, beim näheren Eingehen in die Schriften Draper's einen so mächtigen Bundesgenossen gefunden zu haben.

Noch mehr! Wenn ich obige Experimente mit einem Diffractionsgitter anstellte, war das auftretende Roth verschwindend blass gegen das nebenstehende, immer gleichzeitig auftretende Graulichgrün.<sup>2)</sup>

Was die in diesem Gebiete oft citirten Arbeiten Becquerel's anbelangt, so sind seine Resultate lange nicht so eindeutig, wie sie gewöhnlich angegeben werden. Dass alle Körper bei gleicher Temperatur anfangen, in einer für das Auge gleichen Weise Strahlen auszusenden, dem widerspricht Becquerel direct, „wenn z. B. Gase, welche sehr wenig leuchtend sind, verglichen werden mit festen Körpern, welche es sehr stark sind.“<sup>3)</sup> Ebenso muss man unterscheiden zwischen Metallen, welche nicht oxydirbar sind, wie das Platin und Palladium, und anderen, wie Kupfer und Eisen.<sup>4)</sup> Es sind also, abgesehen von dem Umstande, dass Becquerel nicht mittelst Brechung oder Beugung, sondern nur durch Zwischensetzen farbiger Gläser bestimmte (?) Wellenlängen herausgriff, seine Gleichungen meiner Meinung nach nur für den untersuchten Fall, für Platin und Palladium gültig. Allge-

1) Draper, Scientific memoirs, Lond. 1878, p. 33. Hingegen fehlt in diesem Werke jene Tabelle, welche Becquerel (La Lumière. Paris 1867. 1. p. 88) gibt. Ebenso fehlt dieselbe im Originaltexte Phil. Mag. 30. p. 345. 1847.

2) Auch Draper findet, dass die von „einem eben sichtbar werdenden Platin“ ausgesandten graulichgrünen Strahlen intensiver sind, als die rothen.

3) Becquerel, l. c. p. 74. Siehe überdies für feste Körper die Versuche von Desains, Compt. rend. 61. p. 27. 1865. Pogg. Ann. 126. p. 507. 1865. Ebenso Prevostaye und Desains, Compt. rend. 38. p. 977. 1865. Pogg. Ann. 93. p. 151. 1853.

4) Becquerel, l. c. p. 79.



meine Schlüsse oder gar Messmethoden darauf zu basiren, wie das z. B. Crova<sup>1)</sup> gethan hat, halte ich für unberechtigt. Ich glaube daher, und zwar zum Theil mit Rücksicht auf die Arbeiten Draper's sagen zu können:

Schon bei den tiefsten Temperaturen, wo wir überhaupt sehen können, liegt das Lichtmaximum ziemlich am selben Platze, wo es bei den höchsten Temperaturen liegt. Das wird ganz genau sein, wenn sich nicht das Reflexionsvermögen eines Körpers mit der Temperatur ändert. Dieser Satz ist eigentlich schon p. 497 ausgesprochen worden, als ich sagte, dass die spectrale Vertheilung der ausgestrahlten Energie von der Temperatur unabhängig sei.

Damit wir in unserem Auge Licht empfinden, muss die Intensität der Wellenbewegung des Aethers eine gewisse untere Grenze überschreiten. Diese Grenze wird im allgemeinen für die verschiedenen Wellenlängen eine verschiedene sein; die Lösung dieser physiologischen Frage soll mich hier nicht weiter beschäftigen. Hingegen kann man sehr schön von der Richtigkeit des oben ausgesprochenen Satzes sich dadurch überzeugen, dass man die Spectra ein und desselben Körpers bei verschiedenen Temperaturen vergleicht. Diese Spectra sollen den entwickelten Ideen zufolge relativ gleich sein.

Die Versuche von Nichols und eigene Experimente. Wenn man das Spectrum eines schwach rothglühenden Platindrahtes vergleicht mit dem eines beliebig höher erhitzten Platindrahtes, so sind in der That beide Spectra identisch bis zu einer Temperatur des heisseren Drahtes, wo er dem Schmelzpunkte sehr nahe ist. Nichols hat die Zahlenwerthe für die relative spectrale Vertheilung in diesem Falle gegeben. Nach diesen Versuchen ist bei höheren Temperaturen eine leise Verschiebung der relativen Lichtvertheilung gegen das Violett hin bemerkbar.<sup>2)</sup> Das rührt

1) Crova, Siehe später, p. 517.

2) Nichols, Wied. Beibl. 3. p. 859. 1879. Die Art der Temperaturbestimmung, Verlängerung eines Platindrahtes, ist gewiss ungenau. Wir finden Temperaturen bis zu 1930° C. angegeben, während nach Violle (Compt. rend. 88. p. 171. 1879). Pt bei 1775° C. schon schmilzt.



meiner Meinung nur von der Aenderung des Reflexionsvermögens her. So findet z. B. Nichols selbst den scheinbaren Absorptionscoëfficienten des heissen Platindrahtes 0,759, während derselbe bei tieferen Temperaturen 0,323 ist.

Es sind aber auch die Aenderungen des Spectrums im Violett nicht bedeutend. Ich nahm zwei Platinstreifen, welche mittelst eines electrischen Stromes erhitzt wurden. Die Spectra wurden in einem Glan'schen Spectrophotometer<sup>1)</sup> unmittelbar übereinander gebracht und durch entsprechende Drehung des Nicols der rothe Theil des Spectrums oben und unten gleich gemacht. Der eine Platinstreifen war stets schwach rothglühend, der andere hatte eine höhere Temperatur, und so wie das Roth gleich gemacht war, zeigte auch das andere Spectrum vollkommene Identität. Erst bei sehr hohen Temperaturen treten oben violette Strahlen auf, die unten im Spectrum des tiefer temperirten Platins nicht sichtbar sind. Nun ändert sich aber in der Nähe des Schmelzpunktes gewiss das Reflexionsvermögen des Platins auch in Bezug auf die einzelnen Wellenlängen sehr verschieden. Dass das der Fall, dafür spricht eine Beobachtung Violle's, wonach bei etwa 1775° circa  $\frac{1}{4}$  der Wärmestrahlung durch Steinsalz und Alaun geht<sup>2)</sup>, während nach Desains bei etwas tieferer Temperatur nur unmerkliche Spuren leuchtender Wärme da sind.<sup>3)</sup>

Um ungefähr von dem Einflusse der Temperatur auf das Reflexionsvermögen mich zu überzeugen, machte ich folgenden Versuch. Ich brachte vor dem Glan'schen Apparate ein blankes spiegelndes Platinblech so an, dass es der totalreflectirenden Fläche jenes kleinen Glasprismas parallel war,

1) Das von mir benutzte Instrument aus der Werkstätte von Schmidt und Haensch in Berlin war nicht à vision directe eingerichtet. Statt dieses Apparates kann man auch ein gewöhnliches Spectroskop verwenden, wenn man nur vor die heissere Lichtquelle einen zusammenschiebbaren Spalt bringt, durch dessen Verkleinerung die Lichtintensität beliebig geschwächt werden kann.

2) Violle, *Compt. rend.* 88. p. 171. 1879.

3) Desains, *Wied. Beibl.* 3. p. 879. 1879.

welches unmittelbar vor dem Spalt befestigt ist und dazu dient, die Strahlen der seitlichen Lichtquelle in den Collimator hinein zu reflectiren. Man sieht dann im Spectroscopie von dieser seitlichen Lichtquelle, in unserem Falle einer Gasflamme, zwei Spectra; das eine rührt her von den am Glase, das andere von den am Platinblech reflectirten Strahlen. Hinter dem Platinbleche hatte ich ein kleines Gasgebläse, um die Temperatur dieser reflectirenden Fläche durch Annäherung der Flamme beliebig zu variiren. Die Spectra der vom Glas und Platin reflectirten Strahlen wurden im rothen Theil des Spectrums durch Drehen des Ocularnics gleichgemacht; dann zeigten die vom Platin reflectirten violetten Strahlen eine etwas geringere Intensität als die vom Glasprisma reflectirten. Dieser Unterschied wurde prägnanter, sobald die Temperatur des Platinbleches auf etwa  $500^{\circ}$  C. stieg, während im rothen beide Spectra gleich waren. Höher erhitzen konnte ich das Platinblech nicht, weil es sonst selbst angefangen hätte, Strahlen auszusenden. Andere Metalle durfte ich zur Reflexion nicht verwenden, weil sich an der Oberfläche beim Erhitzen Oxydschichten bildeten. Aus diesem Experimente schliesse ich, dass die Veränderung des Reflexionsvermögens mit der Temperatur zwischen 0 und  $500^{\circ}$  C. sehr gering ist, dass sich aber trotzdem diese Aenderung für Roth anders ergibt als für Violett. Wenn die innerhalb dieses niedrigen Temperaturintervalles schon sichtbare Tendenz bei höheren Temperaturen noch vorhanden bleibt, dürfte im allgemeinen das Violett bei einer höheren Temperatur im Verhältniss zu Roth weniger stark reflectirt werden.

Dann ergibt sich aber das leise Ueberwiegen des Violetts in der relativen spectralen Vertheilung jenes Lichtes, welches ein seinem Schmelzpunkte naher Platindraht ausstrahlt, daraus, dass bei diesen Temperaturen die violette Strahlung leichter aus dem Körper herausgelangt, als die rothe.

Besser gelingt das Experiment mit Drummond'schem Kalklicht, wo je nach dem stärkeren oder geringeren Zufluss von Sauerstoff der Kalkcylinder in höherem oder geringerem Grade glüht. Man kann dieses Experiment auch sehr



leicht objectiv machen.<sup>1)</sup> Es wurden die Strahlen zweier verschieden glühender Kalkcylinder mittelst eines totalreflectirenden Glasprismas in eine Richtung gebracht und so gebrochen, dass zwei Spectra unmittelbar übereinander fielen. Der eine Kalkcylinder wurde möglichst heiss gemacht, der andere schwach roth glühend erhalten, und trotzdem konnte man durch Verengerung des Spaltes der ersten Lichtquelle stets vollkommene Identität und gleiche Länge beider Spectra erhalten. Durch Verengerung des Spaltes werden alle Wellenlängen gleichmässig geschwächt.

Am beweisendsten jedoch scheint mir ein Versuch, wo ich als Lichtquellen electriche Incandescenslampen benutze. Es wurde der Strom einer grösseren Bunsenbatterie oder der Strom einer Gramme'schen Maschine durch Kohlen geleitet, welche ich mir durch Glühen von dünnen Bambusfasern herstellte<sup>2)</sup>, und die ich im luftleeren oder mit Leuchtgas gefüllten Glaskölbchen befestigte. Das Spectrophotometer zeigte hier vollkommene Gleichheit der Spectra in Bezug auf die relative Vertheilung der einzelnen Farben. Die eine Kohle erhielt ich auf schwacher Rothgluth, während der andere Kohlenfaden bis zu einer Lichtstärke von etwa zehn Kerzen erhitzt wurde. Das Experiment gelang aber weniger rein, wenn der Glaskolben vollkommen luftdicht ausgepumpt war; in diesem Falle ist das Violett etwas dominirend, sobald eine sehr intensive Weissgluth erreicht ist. Der Grund liegt darin, dass sich die Kohle in der Hitze zusammenzieht und weisslich, fast metallisch glänzend wird, sodass wieder ein gewisses Reflexionsvermögen auftritt. Glüht die Kohle aber in einer nur etwas Sauerstoff enthaltenden Umgebung, so tritt eine ununterbrochene Oxydirung ein; die Kohle erscheint auch nach mehrmaligem Erhitzen dunkel-schwarz. Ebenso bleibt auch in einer Atmosphäre von Leuchtgas die Kohle schwach reflectirend; nur aus einem ent-

1) Ich zeigte dasselbe in einer Versammlung der chem. phys. Gesellschaft in Wien, am 10. Jan. 1882.

2) Ich hielt mich so sehr als möglich an die Art, wie Edison die Fabrication seiner Lampen beschreibt.



gegengesetzten Grunde wie früher, es schlagen sich feine Kohlentheilchen nieder, der glühende Faden wird immer dicker.<sup>1)</sup>

Wenn es also gelingt, eine wirklich schwarze Kohle bis zur Weissgluth zu erhitzen, ohne dass sich in der höheren Temperatur die Farbe der Kohle verändert (welche Veränderung man natürlich erst nach der Abkühlung sehen kann), dann kann man auch experimentell zeigen, dass die spectrale Vertheilung des ausgesandten Lichtes unabhängig ist von der Temperatur.

Wenn ich also durch ein gewöhnliches Spectroskop einen heiss glühenden schwarzen Körper ansehe, dessen Temperatur immer mehr abnimmt, dann sehe ich ein Zusammenziehen des Spectrums gegen Roth, sodass die schliessliche Ausdehnung von Roth bis gegen Grün reicht; weiter schrumpft dasselbe nicht zusammen, es verblasst vielmehr in einer verschiedenen Augen verschieden erscheinenden, jedoch ziemlich gleichförmigen Weise. Genau dasselbe tritt aber ein, wenn ich die Weissgluth des Körpers fortbestehen lasse und durch Zusammenziehen des Spaltes sämtliche Wellenlängen gleichmässig schwäche.

Da aber zerlegtes Licht ein solches Verhalten zeigt, muss auch das ursprüngliche Lichtbündel sich dementsprechend verhalten. Ein heisser schwarzer Körper verschwindet dem Auge beim Abkühlen mit einer schwach rothen Farbe. Wenn ich daher einen weissglühenden schwarzen Körper durch zwei Nicols ansehe und durch allmähliches Kreuzen die Strahlung schwäche, so bleibt die relative spectrale Vertheilung immer dieselbe, der Körper müsste auch jetzt mit einer schwach rothen Färbung verschwinden. Das fand ich jedoch nicht ganz bestätigt. Die Strahlen der leuchtenden Incandescenslampe erschienen zwar durch die gekreuzten Nicols röthlich, doch ist die Farbennuance etwas anders als beim directen Anblick eines schwach glühenden Kohlenfadens. Es ist also die subjective Mischung verschie-

1) Auch tritt bei längerer Dauer des Versuches zunächst etne Trübung und schliesslich vollkommene Schwärzung des Glaskolbens ein.

dener Farben viel empfindlicher zur Vergleichung von Farbencomplexen als die directe Vergleichung der einzelnen Bestandtheile. Ferner zeigt dieses Experiment, dass auch bei schwarzen Kohlen ein gewisses, wenn auch sehr kleines Reflexionsvermögen vorhanden ist.

Um daher meine Ansicht noch weiter zu prüfen, verwendete ich einen Spectralapparat mit fluorescirendem Oculare, dessen sämmtliche dioptrischen Bestandtheile aus Quarz gefertigt waren. Da die fluorescirenden Strahlen von Glas sehr stark absorbirt werden, brachte ich meine Bambuskohlenfäden in Glasgefässe, welche ich nach einer Seite mit Quarzplatten verschloss. Am Ocular wurde als fluorescirende Substanz Uranglas verwendet. Es zeigte sich, dass auch hier die Ausdehnung der Spectra eines sehr heissen und eines rothglühenden Kohlenfadens, sobald das Roth gleich gemacht wurde, im Ultraviolett gleich lang war.

Versuche Crova's. Nach dem Gesagten glaube ich, die auch von Nichols<sup>1)</sup> schon angezweifelte Messmethode Crova's<sup>2)</sup> für hohe Temperatur nicht mehr ausführlich besprechen zu müssen. Zwei Spectra werden im Roth gleich gemacht, dann gibt nach Crova das Intensitätsverhältniss der violetten Strahlungen ein Mittel zur Bestimmung der Temperaturunterschiede der beiden Lichtquellen.<sup>3)</sup>

Nun haben Zöllner<sup>4)</sup> und Wüllner<sup>5)</sup> eine überaus einfache Anschauungsweise einzuführen gesucht, wonach es zwischen einem Banden- oder Linien- und einem continuirlichen Spectrum keinen scharfen Unterschied gibt, die Strahlung eines jeden Körpers muss bei allmählicher Aenderung der Dicke der strahlenden Schicht aus dem einen Spectrum allmählich ins andere übergeführt werden müssen. Gemäss der im ersten Capitel, p. 19, gegebenen Anschauungen wäre hier nur noch die Einschränkung hinzuzufügen, dass die

1) Nichols, Wied. Beibl. 3. p. 859. 1879.

2) Crova, Die verschiedenen Arbeiten sind zusammengestellt: Ann. de chim. et phys. (5), 19. p. 167. 1880.

3) Crova, Compt. rend. 90. Beibl. 4. p. 363. 1880.

4) Zöllner, Pogg. Ann. 142. p. 88. 1871.

5) Wüllner, Exper. Phys. 2. p. 253. 1875.



spectrale Vertheilung selbst bei unendlicher Dicke des strahlenden Mediums nicht mit dem Spectrum eines total schwarzen Körpers identisch werden kann, weil das Reflexionsvermögen sich gewiss auf die verschiedenen Wellenlängen verschieden vertheilt.

Dann aber wäre eine spectrophotometrische Methode, welche von vornherein Spectra mit wechselnden Maximis und Minimis ausschliesst<sup>1)</sup>, eine sehr prekäre, weil es keinerlei Grenze für die Anwendbarkeit der Methode gibt. Man könnte nun glauben, und Crova selbst ist dieser Ansicht, dass besonders bei schwarzen Körpern sein Spectropyrometer anwendbar sei. Nach den Ideen, wie ich sie in vorliegender Arbeit auseinandergesetzt habe, wird sich aber gerade bei schwarzen Körpern das Willkürliche seiner Annahme zeigen.

Crova stützt sich auf die alte Anschauung, dass im Auftreten neuer Wellenlängen gegen das Violett hin ein gewisses, im eigentlichen Wesen der Strahlung begründetes und für sämtliche Körper identisches Gesetz ausgedrückt wird.

Ich hingegen erblicke in der Verschiebung der Strahlung gegen das Violett, wie dieselbe bei reflectirenden erhitzten Körpern auftritt, nur den Einfluss der Aenderung des Reflexionsvermögens mit der Temperatur, welche Aenderung ihrer absoluten Grösse nach sehr verschieden für verschiedene Körper ist; man kann daher für einen oder den anderen Körper eine der Crova'schen ähnliche rein empirische Temperaturbestimmung vornehmen, wobei jedoch jeder anders reflectirende Körper eine eigene Reductionsscala erfordern würde.

Wien, physik. Inst.

1) Crova, Ann. de chim. et de phys. (5) 19. p. 547. 1880.



# VI. Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom electrischen Leitungsvermögen der Flammengase; von W. Giese.

(Fortsetzung von p. 257.)

VI. Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz, bei denen die Stromstärke für grössere electromotorische Kräfte zu gross gefunden wird. Fälle, wo das Leitungsvermögen durch Ströme dauernd vermehrt wird.

46. Die in den beiden letzten Abschnitten geschilderten Verhältnisse gelten nicht allgemein für jeden durch Flammengase geleiteten Strom: Es gibt bestimmte Fälle, in denen durch das Vorhandensein eines Stromes das Leitungsvermögen dauernd gesteigert wird, und solche, wo die Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze den bisher festgestellten gerade entgegengesetzt sind. Der Kürze wegen werde ich diese neue Art Abweichungen im positiven Sinne nennen, die früher besprochenen also Abweichungen im negativen Sinne.

Abweichungen der neuen Art treten für die Ausströmung durch den unteren Deckel eines Paares ein, wenn der obere geladen wird<sup>1)</sup>, wie die folgenden Versuchsreihen zeigen:

4. Juni 1881.

*B* — isolirt;*G* mit drei Aufsätzen und Deckelpaar von Mittelgewebe;*G* — *w*<sub>2</sub> — Electrometer;*J* — geladen — 10 oder 30 Elemente;*K*<sub>30</sub> = 2864 *W*; *K*<sub>10</sub> = 967 *W*.

Elemente	<i>G</i> <sub>+</sub>	<i>G</i> <sub>—</sub>	$\frac{G_+ - G_-}{P}$	<i>Q</i>
30	+102,8	—98,1	0,0701	—
10	30,2	23,1	551	0,80
30	101,6	90,8	672	81
10	29,5	21,9	531	80
30	96,9	88,9	649	—

1) Wird der untere Deckel geladen, so scheinen für ihn, nach einem einzelnen darüber angestellten Versuch, Abweichungen im negativen Sinne aufzutreten. Der Vorgang ist aber hier, auch bei isolirtem Brenner, so complicirt, dass ich glaubte, ihn nicht weiter verfolgen zu sollen.

Zwei in gleicher Weise angestellte Beobachtungsreihen, von denen die erste mit 10 und 30 Elementen, die zweite mit 5 und 20 Elementen ausgeführt wurde, ergaben die folgenden Quotienten  $Q$ :

13. Juni 1881.	14. Juni 1881.
10 und 30 Elemente.	5 und 20 Elemente.
$Q = 0,802, \quad 0,81, \quad 0,80.$	$Q = 0,76. \quad 0,81, \quad 0,80.$

Die Quotienten  $Q$ , genau in derselben Weise berechnet, wie im 33. Paragraphen, zeigen dadurch, dass sie kleiner als Eins sind, an, dass sich der untere Deckel in Bezug auf das Ohm'sche Gesetz gerade entgegengesetzt wie der obere verhält. Die Reihe vom 4. Juni 1881 ist die Fortsetzung der weiter oben (§ 33) angeführten vom gleichen Datum, beide bilden eigentlich eine einzige Reihe, denn die Bestimmungen sind in unmittelbarem Zusammenhang mit denselben Elementen und unter sonst ganz gleichen Umständen gemacht, sie liefern daher ein besonders schlagendes Beispiel für das abweichende Verhalten der beiden Deckel.

47. Diese Thatsache erscheint auf den ersten Blick befremdend, doch ergibt eine genauere Ueberlegung der Verhältnisse, unter Berücksichtigung der im letzten Abschnitt entwickelten Vorstellungen, dass wenigstens grosse quantitative Verschiedenheiten im Verhalten beider Deckel von vorn herein zu erwarten waren. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass wir uns die Verminderung des Leitungsvermögens, während die Gase zwischen den Deckeln aufsteigen, als eine von unten nach oben fortschreitende denken müssen. Am unteren Deckel würde danach für jede Stromstärke fast dasselbe Leitungsvermögen der Gase anzunehmen sein. Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz können also für den unteren Deckel nur dadurch verursacht werden, dass die Aenderungen in der Vertheilung der freien Electricität zwischen den Deckeln, welche der Verminderung des Leitungsvermögens ihre Entstehung verdanken, auf den Verlauf des Potentials und damit auf die Ausströmung durch den unteren Deckel zurückwirken. Nun lässt sich aber berechnen, dass diese Wirkung unter den Umständen der eben angeführten



versuche, bei denen die Gewebe des Deckelpaares 10 mm voneinander entfernt waren, jedenfalls nicht 1 Proc. der Ausströmung durch  $G$  erreichen. Danach wäre also zu erwarten gewesen, dass für den unteren Deckel gar keine Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz stattfinden sollten. Wenn sich statt dessen solche im entgegengesetzten Sinne zeigen, wird man annehmen müssen, dass hier noch ein anderer Umstand mitwirke, der bestrebt ist, Abweichungen im positiven Sinne hervorzurufen, ein Umstand, der auch beim oberen Deckel ins Spiel kommen könnte, dessen Wirkungen aber dort durch die Verminderung des Leitungsvermögens gedeckt werden.

48. Am oberen System des Doppelapparates zeigten sich, wenn die drei Deckel des unteren Systems zur Erde abgeleitet waren, für kleinere electromotorische Kräfte gleichfalls Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze im positiven Sinne, für grössere dagegen trat das entgegengesetzte Verhalten ein:

2. December 1881.

Doppelapparat;  $B$  — isolirt;  $D_0$  — geladen;  $D_4 - w$  — Electrometer; alle anderen Theile sind zur Erde abgeleitet;  $K_{30} = 37,00 D$ ;  $K_{10} = 12,51 D$ ;  $K_{15} = 18,60 D$ ;  $K_5 = 6,07 D$ .

Vormittags ( $D_4 - w_3$ )					Nachmittags ( $D_4 - w_1$ )				
Elemente	$D_4 +$	$D_4 -$	$\frac{D_4 + - D_4 -}{P}$	$Q$	Elemente	$D_4 +$	$D_4 -$	$\frac{D_4 + - D_4 -}{P}$	$Q$
5	+772	-789	83,9	0,72	30	+418	-387	21,7	—
5	201	175	62,0	0,72	10	128	132	20,8	0,99
5	781	839	87,1	71	30	401	356	20,5	1,03
5	204	176	62,6	73	10	135	132	21,3	1,06
5	793	784	84,7	72	30	397	325	19,8	1,07
5	188	172	59,4	72	10	137	127	21,1	—
5	737	768	80,9	—					

Die weiteren über diesen Punkt mit derselben Anordnung des Apparates angestellten Beobachtungsreihen führe ich nur im Auszug an, indem ich die einzelnen gefundenen Werthe von  $Q$  gebe.

4. December 1881.

durch 10 oder 30 Elemente gel.;  $D_0$  durch 5 oder 15 Elemente gel.  
 $Q = 1,24 \quad 1,28 \quad 1,32 \quad 1,34 \quad Q = 0,84 \quad 0,84 \quad 0,85 \quad 0,84$



## 5. December 1881 vormittags.

$D_5$ geladen durch:	1 oder 3 Elemente	3 oder 5 Elemente
	$Q = 0,96 \quad 0,98 \quad 0,95 \quad 0,92$	$Q = 0,92 \quad 0,90 \quad 0,88$

## 5. December 1881 abends.

$D_5$ geladen durch:	1 oder 3,	3 oder 7,	7 oder 10 Elemente;
	$Q = 0,91 \quad 0,96$	$0,82 \quad 0,82$	$0,86 \quad 0,84 \quad 0,84$

## 7. December 1881.

$D_5$ geladen durch:	1 oder 3,	3 oder 5,	5 oder 7,	7 oder 10 Elem.;
	$Q = 0,96 \quad 0,96$	$0,88 \quad 0,89$	$0,88 \quad 0,89$	$0,91 \quad 0,92$

Das Resultat der beiden letzten Reihen lässt sich übersichtlicher darstellen, wenn man die jedesmal durch Vermehrung der electromotorischen Kraft um  $\Delta \varepsilon$  hervorgebrachte Zunahme des Stromes  $\Delta i$  durch  $\Delta \varepsilon$  dividirt. So ergibt sich:

## 5. December 1881.

Elemente	$\frac{\Delta i}{\Delta \varepsilon}$
0	1,00
1	1,10
3	1,49
7	2,05
10	

## 7. December 1881.

Elemente	$\frac{\Delta i}{\Delta \varepsilon}$
0	1,00
1	1,06
3	1,40
5	1,78
7	1,71
10	

Der eigenthümliche Umstand, dass sich bei diesen Versuchen der Sinn der Abweichungen als von der Grösse der electromotorischen Kräfte abhängig herausstellte, gab Anlass zu Versuchen, ob Aehnliches auch in anderen Fällen stattfände, ob sich nicht z. B. bei hinreichend kleinen electromotorischen Kräften auch für den oberen Deckel eine Umkehrung des Phänomens nachweisen liesse. Die Beobachtungen, welche mit dem Doppelapparat angestellt wurden, ergaben:

## 6. December 1881 vormittags.

Doppelapparat;  $B$  — isolirt;  $D_4$  — geladen;  $D_5$  —  $w_3$  — Electrometer; alle übrigen Theile sind zur Erde abgeleitet;  $K_1 = 1,26 D$ ;  $K_3 = 3,90 D$ ;  $K_7 = 8,52 D$ ;  $K_{10} = 12,51 D$ .

Ele- mente	$D_5 +$	$D_5 -$	$\frac{D_5 + - D_5 -}{P}$	$Q$	Ele- mente	$D_5 +$	$D_5 -$	$\frac{D_5 + - D_5 -}{P}$	$Q$
1	+111	- 68	142,5	—	7	+562	-510	125,9	—
3	302	254	142,7	1,00	10	774	698	117,7	1,04
1	112	67	142,7	0,99	7	536	470	118,0	1,03
3	309	254	144,5	—	10	728	662	111,1	—
7	611	557	137,0	1,03					
3	299	239	138,1	1,05					
7	562	510	125,9	—					

6. December 1881 abends (Auszug).

Anordnung genau wie in der vorigen Reihe.

$D_4$  gel. durch: 1 oder 3, 3 oder 5, 5 oder 7, 7 oder 10 Elem.;  
 $Q = 0,97 \quad 1,00 \quad 1,01 \quad 1,02 \quad 1,03 \quad 1,03 \quad 1,11 \quad 1,09$

Es ist allerdings in diesen Zahlen eine Andeutung von der gesuchten Umkehr des Phänomens zu erkennen. Wenn aber berücksichtigt wird, dass die Stromstärken bei Anwendung von einem einzigen Element nur noch 100  $E$  zu ihrer Compensation erforderten, dass 4,7  $E$  einem Scalentheile des Electrometers entsprachen, und dass eine Aenderung um nur 1  $E$  in den Werthen von  $D_5$  schon genügen würde, um die Werthe von  $Q$  für die kleinsten electromotorischen Kräfte der Einheit gleich zu machen, so stellt sich heraus, dass die Umkehr des Phänomens sich kaum mit Sicherheit begründen lässt, weil die Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze für kleinere electromotorische Kräfte so gering werden, dass sich ihr Sinn nicht genau feststellen lässt.

49. Eine wichtige Rolle scheint bei der Umkehr der Erscheinungen, welche für den unteren Deckel beim Doppelapparat gefunden wurde, das Vorhandensein des unteren Deckelsystems, welches durch Abkühlung und Aufstauung auf die Gase wirkte, gespielt zu haben. Als nämlich das untere System entfernt wurde, traten auch für electromotorische Kräfte bis zu 60 Elementen immer nur Abweichungen im positiven Sinne auf:

8. December 1881 vormittags.

Doppelapparat,  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$  sind entfernt;  $D_4 - w_5$  — Electrometer  
 $D_5$  — geladen;  $B$  isolirt; alle anderen Theile sind abgeleitet;  
 $K_{30} = 36,97$ ;  $K_{15} = 18,95$ .

Elemente	$D_{4+}$	$D_{4-}$	$\frac{D_{4+} - D_{4-}}{P}$	Q
30	+896	-687	42,8	—
15	468	232	36,9	0,87
30	899	650	41,9	86
15	462	211	35,5	—

8. December 1881 abends (Auszug).

Anordnung genau wie bei der letzten Reihe.  $D_6$  geladen durch:

60 oder 30 Elemente  $Q = 0,86 \quad 0,85$

30 „ 15 „  $Q = 0,84 \quad 0,83.$

Bei diesen Beobachtungen war der Abstand der beiden Deckel voneinander 11 mm, als er auf 30 mm vergrößert wurde, ergab der Versuch:

10. December 1881.

15 oder 30 Elemente

$Q = 0,89 \quad 0,90 \quad 0,92.$

11. December 1881.

15 oder 30 Elemente

$Q = 0,89 \quad 0,89.$

Als endlich der Deckelabstand bis auf 123 mm vergrößert wurde, ergaben sich die folgenden Zahlen:

12. December 1881  
vormittags.

15 oder 30 Elemente  
 $Q = 1,01 \quad 1,03, \quad 1,01.$

12. December 1881  
abends.

30 oder 60 Elemente  
 $Q = 0,99 \quad 0,99.$

14. December 1881.

30 oder 60 Elemente  
 $Q = 1,00 \quad 0,96 \quad 0,95.$

Die letzten Versuche zeigen, dass die Abweichungen im positiven Sinne mit wachsendem Abstand der Deckel immer geringer werden, vielleicht schliesslich ganz verschwinden würden.

50. Vielleicht steht es mit den besprochenen Abweichungen im positiven Sinne in Zusammenhang, dass bei dem Doppelapparat eine Zunahme des Leistungsvermögens der Gase am oberen Deckelsystem zu beobachten war, wenn der Brenner geladen und das untere Gehäuse C mit seinem Deckelsystem zur Erde abgeleitet wurde. Ich lasse zunächst eine vollständige Versuchsreihe folgen:

3. November 1881.

Doppelapparat,  $D_3$  ist entfernt; B abwechselnd abgeleitet und durch  $Z_{30}$  geladen;  $D_5$  — geladen — 10 Elemente;  $D_4$  —  $w_3$  — Electrometer; Alle anderen Theile zur Erde abgeleitet.



<i>B</i>	$D_{4+}$	$D_{4-}$	$D_{4+} - D_{4-}$
<i>O</i>	+596	-457	1053
$Z_{30}$	683	453	1136
<i>O</i>	610	418	1028
$Z_{30}$	709	463	1172
<i>O</i>	657	415	1072

Von zwei weiteren Reihen gebe ich nur die Werthe  $D_{4+} - D_{4-}$ . Die Anordnung war genau die eben beschriebene.

13. November 1881 vorm.

13. November 1881 abends.

<i>B</i>	$D_{4+} - D_{4-}$	<i>B</i>	$D_{4+} - D_{4-}$	<i>B</i>	$D_{4+} - D_{4-}$
$K_{30}$	523	<i>O</i>	799	<i>O</i>	731
<i>O</i>	464	$K_{30}$	785	$Z_{30}$	725
$K_{30}$	501	<i>O</i>	723	<i>O</i>	657
<i>O</i>	447	$K_{30}$	735	$Z_{30}$	671
		<i>O</i>	716	<i>O</i>	606
		$K_{30}$	735	$Z_{30}$	573

Wie man sieht, wird in allen Fällen durch den Uebergang eines Stromes zwischen dem Brenner und dem unteren System die Leitung im oberen merklich, wenn auch nicht sehr stark, gesteigert, es scheint also bei diesem Vorgang eine längere Zeit in den Gasen fortbestehende Verbesserung des Leitungsvermögens einzutreten. Da sich nun aber früher gezeigt hat, dass durch den Leitungsvorgang innerhalb der Gase das Leitungsvermögen vermindert wird, und dass sich diese Wirkung bis in die Flamme selbst verfolgen lässt, so müsste der Ort, an welchen die Steigerung des Leitungsvermögens ihren Sitz haben könnte, die Grenzfläche von Metall und Gas sein. Dass an der Oberfläche von Electroden, besonders der Kathode, beim Durchgang der Electricität durch Gase ganz ungewöhnliche Verhältnisse eintreten, ist bekannt. Was speciell den Uebergangswiderstand an der Kathode betrifft, so wissen wir durch Hittorf<sup>1)</sup>, dass derselbe in Geissler'schen Röhren beispielsweise für Wasserstoff, wenn der Druck geringer als 1,25 mm ist, mit wachsender Stromstärke abnimmt, dass er dagegen in Flammen mit steigender Stromstärke zunimmt<sup>2)</sup>, dass also die Einwirkung des Stromes auf das electrische Verhalten der die Electroden

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 623. 1879.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 233. 1869, Jubelbd. p. 437. 1874.

berührenden Gastheile unter verschiedenen Verhältnissen eine ganz entgegengesetzte sein kann.

Dass aber Gase, welche in der Nachbarschaft der Electroden gewissen Einwirkungen ausgesetzt gewesen sind, auch noch einige Zeit nach ihrer Trennung von den Electroden in ihrem physikalischen Verhalten die Nachwirkung davon zeigen sollten, hat durchaus nichts Befremdendes.

51. Es wird nun zu untersuchen sein, wie weit die Annahme, dass das Leitungsvermögen der einem unserer Deckel anliegenden Gasschichten durch den Vorgang der Leitung selbst vergrößert werden könnte, im Stande ist, die in diesem Abschnitt mitgetheilten Thatsachen zu erklären.

Bei den zuletzt angeführten Versuchen scheint das auf den ersten Blick nicht der Fall zu sein: Wir wissen, dass die Entladung durch den Brenner mit wachsender electromotorischer Kraft kleiner ausfällt, als dem Ohm'schen Gesetze entsprechen würde, und zwar nach den bisherigen Annahmen deshalb, weil die Gase während ihres Aufsteigens gegen den Deckel ihr Leitungsvermögen bei stärkeren Strömen schneller verlieren, deshalb verhältnissmässig mehr freie Electricität führen, und die Zurückwirkung der letzteren auf den Brenner einen Theil jener Influenz, welche der geladene Deckel, resp. das Gehäuse ausübt, vernichten muss. Da nun aber dieselbe freie Electricität an der Oberfläche des Deckels überall die absoluten Werthe von  $\partial V / \partial n$  vergrößert, so würde dies, in allen Fällen gleiches Leitungsvermögen vorausgesetzt, zur Folge haben, dass für wachsende electromotorische Kräfte die Einströmung durch den Deckel schneller, als dem Ohm'schen Gesetze entspricht, wachsen müsste, und dies sollte noch mehr stattfinden, wenn die Gase, wie doch die neue Hypothese will, sogar mit zunehmender Stromstärke an dem Deckel besseres Leitungsvermögen gewinnen. Dagegen zeigt der Versuch gerade umgekehrt negative Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze (§ 33).<sup>1)</sup> Somit erscheint die gemachte Annahme unzureichend.

1) Allerdings sind die Versuche des § 33 nicht mit dem Gehäuse C angestellt, und es wäre möglich, dass für dieses, da die Deckel näher an der Flamme liegen, die Abweichungen andere wären.



Aber es muss beachtet werden, dass die Gase in dem Augenblick, wo sie zuerst das Gewebe treffen, ein durch die Electricitätsleitung während ihres Aufsteigens vermindertes Leitungsvermögen besitzen, welches erst während der Dauer ihres Hingleitens an den Drähten des Deckels allmählich seinen normalen Betrag wieder annimmt und zuletzt sogar überschreitet. Danach ist es sehr wohl möglich, dass die Gase das Gewebe des Deckels mit grösserem Leitungsvermögen verlassen, als sie ohne electricische Einwirkung haben würden, und dem Deckel dennoch bei stärkeren Strömen weniger Electricität zuführen, als sie nach dem Ohm'schen Gesetz sollten. Ueberdies zeigte sich, dass die Ausströmung durch *C* und seine Deckel bei der Anordnung der letzten Versuche grösser als jene durch *B* war. Es wurde nämlich *B* mit dem einen Pol der isolirten Batterie verbunden, *C* mit dem anderen, und dieser letztere mit  $w_3$  und dem Electrometer. Das Electrometer wurde mit Hülfe des Rheostaten auf 0 gebracht. Auf diese Weise wurde die Differenz der Ströme durch den Brenner einerseits und durch *C* mit seinen Deckeln andererseits gemessen. Von zwei Versuchen, die gleiche Resultate ergaben, führe ich den einen an:

10. März 1882.

<i>B</i> geladen durch	$d_+$	$d_-$	$d_+ - d_-$
30 Elemente . . . .	-243	-649	406
10 Elemente . . . .	-342	395	53
30 Elemente . . . .	103	613	410
10 Elemente . . . .	302	412	110

Hierin bedeutet  $d$  die Differenz der Strömungen durch *B* und *C*,  $d_+$  jene für den Fall, dass *B* mit dem Kupferpol verbunden war. Die einzelnen Messungen folgten einander bei dieser Reihe in Intervallen von fünf Minuten. Die Beobachtungen zeigen nicht nur, dass der Strom durch *C* mit seinen Deckeln jenen durch *B* überwiegt, sondern auch, dass für *C* die Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze im negativen Sinne, wenn sie überhaupt vorhanden sind, geringer als jene für *B* sein müssen, da die Grösse  $d_+ - d_-$  Abweichungen im positiven Sinne aufweist (s. die letzte Anmerkung). Bei dem Ueberwiegen der Ausströmung durch *C*



erscheint es um so plausibler, dass auch ihre Einwirkung auf das Leitungsvermögen der Gase die stärkere ist, und dasselbe durch den Gesamtvorgang zwischen dem Brenner und dem unteren System eine Vermehrung erfährt. Nach all diesem ist die gemachte Annahme mit den Versuchen des 50. Paragraphen ganz gut vereinbar.

52. In recht befriedigender Weise würde sie ferner von den Abweichungen am unteren Deckel eines Deckelpaares Rechenschaft geben: Wenn während des Hingleitens an den Drähten das Leitungsvermögen durch den Strom selbst gesteigert wird, und um so mehr, je stärker dieser ist, so müssen offenbar für grössere electromotorische Kräfte die Stromintensitäten grösser ausfallen, als das Ohm'sche Gesetz angibt. Während ihres Aufsteigens zum oberen Deckel unterliegen dagegen die Gase jener Einwirkung des electrischen Stromes, welche für das Innere der Gasmasse gilt und das Leitungsvermögen schwächt, sie treffen schlechter leitend am oberen Deckel ein und erzeugen dort Abweichungen im negativen Sinne, wie sie im IV. Abschnitt untersucht worden sind. Dabei ist durchaus nicht ausgeschlossen, dass nicht auch an der Oberfläche des zweiten Deckels von neuem eine Steigerung des Leitungsvermögens eintreten könnte; sie kann aber hier die zwischen beiden Deckeln eingetretene Verminderung nicht mehr überwinden.

Wenn die Versuche vom 8. bis 14. December 1881 (§ 49) gezeigt haben, dass mit wachsendem Abstände der Deckel die Abweichungen für den unteren immer kleiner werden, und vielleicht gar ihr Vorzeichen wechselnd, in solche in negativem Sinn übergehen, so dürfte dieser Umstand auf die Aenderungen des electrostatischen Potential zurückzuführen sein, welche von der freien Electricität der Gase verursacht werden: Sie haben die Wirkung, die Ausströmung aus dem unterem Deckel zu schwächen, und dies um so mehr, je mehr das Leitungsvermögen noch oben hin abnimmt. Diese Aenderungen sind, wie schon erwähnt wurde, unbedeutend, so lange die zwei Deckel einander nahe sind, machen sich aber desto stärker geltend, je weiter man diese voneinander entfernt.

53. Dagegen sehe ich bis jetzt nicht, wie sich die Umkehr des Phänomens beim oberen System des vollständigen Doppelapparates für grosse electromotorische Kräfte (§ 48) erklären lassen. Wollte man auch annehmen, dass unter den Bedingungen des Versuches die Vermehrung des Leitungsvermögens an der Oberfläche des Deckels für Stromärken, welche eine bestimmte Grenze überschreiten, nur noch so gering ausfiele, dass sich auch am unteren Deckel eine Schwächung bemerkbar machen könnte, welche das Leitungsvermögen zwischen den Deckeln erfährt, so ist doch nicht einzusehen, wie das letztere geschehen sollte, da die Deckel einander ziemlich nahe gegenüberstanden, und daher die freie Electricität der Gase keine bedeutende Wirkung ausgeübt haben kann.

## II. Dauer des leitenden Zustandes bei den Flammengasen. Schlussbetrachtungen.

54. Die Luft bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ist als sehr vollkommener Isolator bekannt. Da aber in den Flammengasen selbst noch bei Temperaturen von  $4^{\circ}$  C. (§ 4) Leitungsvermögen nachgewiesen werden konnte, so lag die Frage nahe, ob nicht doch die Luft, auch ohne Mitwirkung der Flammengase, wenigstens bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes im Stande sei, nachweisbare Mengen von Electricität zu leiten. Ich hängte in einem vollkommen geschlossenen und mit Glycerin ausgestrichenen Metallkasten über einer ebenen Spirale von Kupferrohr acht Windungen, Durchmesser der Spirale 240 mm) isolirt einen Deckel aus Drahtgewebe auf. Während durch die Spirale die Dämpfe siedenden Wassers strömten, wurde sie durch die Batterie geladen und die Wirkung auf den mit dem Electrometer verbundenen Deckel beobachtet. Das Resultat war aber eben so negativ, wie das aller früheren Beobachter: die Erwärmung durch den Wasserdampf änderte durchaus nichts am Verhalten der Luft.

55. Danach muss das electrische Leitungsvermögen der über einer Flamme aufsteigenden Gassäule als eine spec. Eigenschaft der Verbrennungsproducte betrachtet werden,



welche mit der Zeit wieder die Eigenschaften gewöhnlicher Gase annehmen. Uebrigens behalten sie Reste ihres Leitungsvermögens noch Minuten lang, nachdem sie die Flamme verlassen haben. Wurde nämlich das in den früheren Versuchen benutzte Gehäuse auf zwei an eine Tischplatte geschraubten Brettern so aufgestellt, dass von unten her die Zimmerluft freien Zutritt hatte, über das Gehäuse der zur Erde abgeleitete cylindrische Schirm gesetzt und in diesem der Isolirring so aufgehängt, dass ein auf ihm liegender Deckel 35 mm vom Deckel des Gehäuses entfernt war, und brannten im Zimmer Gasflammen, so zeigte sich an dem mit dem Electrometer verbundenen Isolirring eine Ladung, welche jener des Gehäuses gleichnamig war. Sie wurde um so stärker, je mehr Flammen brannten, doch genügte schon eine, um die Wirkung deutlich erkennen zu lassen.

Ich beobachtete hierbei so, dass ich je fünf Minuten lang von Minute zu Minute die Einstellung des Electrometers ablas und dann die inzwischen angesammelte Electricität entlud, um die Beobachtung von neuem zu beginnen.

Aus den sechs abgelesenen Stellungen der Nadel wurde die Verschiebung für je eine Minute berechnet. So ergaben sich z. B. die folgenden Zahlen:

23. Januar 1881.

$G$  — geladen —  $K_{30}$ ;

Keine Flamme im Zimmer;

Die Scalenlampe brennt;

	$A$	$t$		$A$	$t$
12h 23—28m	+2,1	15,9°	12h 51—56m	+2,8	15,5°
30—35	2,0	15,8	58—63	10,1	15,6
37—42	1,9	15,7	1h 5—10	9,0	15,7
44—49	1,9	15,6	12—17	9,0	15,9
		15,5			16,0

$A$  bedeutet die aus den Beobachtungen für je eine Minute berechneten Verschiebungen, unter  $t$  findet man die Temperaturen, welche an einem auf dem Deckel von  $J$  liegenden Thermometer, dessen Kugel sich 10,4 cm über dem Deckel von  $J$  befand, abgelesen wurden. Die zur Beleuchtung der Scala dienende Lampe war eine Gaslampe mit Rundbrenner.

Die Zahlen lassen die Steigerung der Electricitätsaufnahme, welche durch Anzünden der Lampe bewirkt wird,



deutlich erkennen, man sieht auch, dass die Wirkung keine augenblickliche ist, sondern erst nach einigen Minuten in voller Stärke auftritt. Dass sie ebenso nach dem Auslöschen der Lampe erst allmählich verschwindet, zeigt die folgende Reihe.

24. Januar 1881.

Keine Flamme im Zimmer			$G - K_{30}$ ; Scalenlampe angezündet			Scalenlampe ausgelöscht		
	$A$	$t$		$A$	$t$		$A$	$t$
12 <sup>h</sup> 3—8 <sup>m</sup>	+4,7	15,4°	12 <sup>h</sup> 31—36 <sup>m</sup>	+2,5	15,4°	12 <sup>h</sup> 59—64 <sup>m</sup>	+5,9	15,6°
10—15	2,0	15,4	38—43	3,7	15,4	1 <sup>h</sup> 6—11	3,5	15,6
17—22	1,7	15,5	45—50	8,0	15,5			15,4
24—29	2,0	15,4	52—57	7,3	15,6			

Da die Lampe vor 12<sup>h</sup> 59<sup>m</sup> ausgedreht wurde, und sich die Wirkung der Flammengase auch nach 1<sup>h</sup> 6<sup>m</sup> bemerklich macht, denn es ist um diese Zeit die Electricitätsaufnahme von  $J$  noch nicht auf den vor Anzünden der Lampe beobachteten Betrag herabgesunken, so sieht man, dass die Flammengase Reste ihres Leitungsvermögens mehrere Minuten lang zu bewahren vermögen.

Die beiden angeführten Beobachtungsreihen zeigen Spuren von Electricitätsaufnahme auch dann, wenn keine Flamme brennt. Man wird sie aber kaum als Wirkung der Luft ansehen dürfen, da ja festgestellt ist, eine wie grosse Rolle bei solchen Versuchen der Staub spielt, der hier nicht abgehalten war. Man könnte geneigt sein, die soeben nachgewiesene Wirksamkeit der Flammen darauf zurückzuführen, dass die von ihnen erregten Luftströmungen mehr Staub aufwirbelten, als sonst in der Luft sein würde, und dass sich nur deshalb mehr Electricität auf  $J$  ansammelte, wenn die Flammen brennen. Ich habe mich vom Gegentheil überzeugt, indem ich durch einen kleinen Ventilator die Luft in starke Bewegung brachte. Eine merkliche Aenderung der von  $J$  aufgenommenen Electricitätsmenge wurde dadurch nicht bewirkt. Wenn insbesondere der Ventilator unter  $G$  gestellt wurde, sodass der Luftstrom aus seiner Mündung direct durch die Deckel von  $G$ ,  $J$  und  $S$  getrieben wurde, so wirkte das allerdings auf  $J$  ein, aber nur in der Art, dass sich positive Electricität zeigte, wie auch  $G$  geladen sein mochte.

Wir haben es hier also mit einer Wirkung der Reibung von Staubtheilchen an den Drähten des Deckels zu thun, welche denn auch dem Vorzeichen nach mit den von Dellmann<sup>1)</sup> und Nahrwold<sup>2)</sup> beobachteten Erscheinungen übereinstimmt.

56. Stärker als in den bisherigen Versuchen konnte die Ansammlung von Electricität auf  $J$  gemacht werden, wenn mehr Flammen angezündet wurden. Es waren ausser der Scalenlampe im Zimmer noch drei Flachbrenner vorhanden und ein kleiner Gasofen von 730 mm Höhe und 220 mm Durchmesser, in dem 38 kleine Flammen brannten. Mit Hülfe dieser Gasflammen und ferner durch Oeffnen und Schliessen der inneren Flügel der Doppelfenster konnte die Luft im Zimmer in sehr verschiedenen Zustand gebracht und dadurch die Electricitätsaufnahme von  $J$  modificirt werden. Da die Beobachtungen genau nach dem Schema der schon angeführten angestellt wurden, so lasse ich die Zeitangaben fort.

15. Januar 1881.

$G - Z_{30}$ ; die Scalenlampe brennt während der ganzen Versuchsreihe.

Alle Flammen brennen		Innenfester geöffnet; Flachbrenner ausge- löscht		Fenster geschlossen. Ofen gelöscht, Flach- brenner angezündet	
$A$	$t$	$A$	$t$	$A$	$t$
-41,0	25,2°	-20,5	25,5°	-19,7	22,4°
33,9	25,4	11,6	23,9	15,4	23,3
37,1	25,3	9,2	23,0	6,6	23,1
37,6	25,5	12,4	22,7	6,2	23,0
	25,5	13,1	22,5	5,4	22,9
		14,5	22,4	6,6	22,75
		14,5	22,4	5,7	22,8
			22,4		22,8
Fenster geöffnet, Flach- brenner gelöscht, Ofen angezündet		Ofen auf einen Tisch gestellt		Fenster geschlossen. Ofen gelöscht, Flach- brenner angezündet	
$A$	$t$	$A$	$t$	$A$	$t$
-14,0	22,8°	-13,8	22,3°	-10,2	21,3°
12,2	21,9	13,4	21,8	8,4	22,0
14,9	21,85	11,8	21,5	7,2	22,3
19,4	21,9	11,1	21,3	6,8	22,25
21,7	22,0	10,6	21,3	5,5	22,2
21,0	22,05		21,3		22,1
21,5	22,2				
	22,3				

1) Dellmann, Berl. Ber. 21. p. 611. 1865. Die betreffende Notiz scheint nicht Referat, sondern Originalmittheilung zu sein.

2) Nahrwold, Wied. Ann. 5. p. 498. 1878.



Man sieht, dass bei ungefähr gleicher Temperatur die Einwirkung auf  $J$  beträchtlich stärker ist, wenn die zahlreichen Flammen des Ofens brennen, als wenn nur die drei Flachbrenner angezündet sind. Der Tisch, auf welchem der Ofen während der vorletzten Gruppe von Messungen stand, war 106 cm hoch, es war darauf geachtet worden, dass beim Höherstellen des Ofens seitliche Verschiebungen nicht erfolgten. Der Vergleich mit der drittletzten Gruppe zeigt, dass schon diese kleine Verschiebung des Ofens in verticaler Richtung hinreicht, recht beträchtliche Aenderungen in der Wirkung seiner Flammengase hervorzubringen. Uebrigens dürfte bei dieser Versuchsreihe die Wirksamkeit der Ofenflammen noch dadurch erhöht worden sein, dass bei geöffneten Innenfenstern die gesammte Luftbewegung im Zimmer lebhafter wird, und daher die Flammengase schneller nach  $J$  gelangen, als bei geschlossenen, wie dies durch den folgenden Versuch bestätigt wird.

## 18. Januar 1881.

G —  $K_{30}$ ; Scalenlampe und Ofen brennen, letzterer steht auf dem Tisch wie bei der vorigen Beobachtungsreihe.

Fenster geschlossen		Fenster geöffnet		Fenster geschlossen		Fenster geöffnet	
$A$	$t$	$A$	$t$	$A$	$t$	$A$	$t$
+14,7	21,3°	+33,7	20,9°	+26,4	19,9°	+31,6	20,9°
16,3	21,0	26,1	20,0	24,4	20,3	29,2	20,0
14,3	21,0	23,9	19,7	23,9	20,8	28,2	19,75
	20,9		19,7		20,9		19,7
		24,7	19,7	16,6	20,9	25,5	19,8
		23,0	19,7	18,4	20,9	22,1	19,85
		21,3	19,7	16,4	20,95	21,8	19,9
		20,3	19,8	21,0	20,95	19,8	19,8
		25,5	19,8	18,1	20,9	22,5	19,9
			19,9			20,7	19,95

Wir finden also bei geöffneten Fenstern trotz der niedrigeren Temperatur stärkere Electricitätsaufnahme durch  $J$ . Es mag hierzu noch bemerkt werden, dass die von den Fenstern einströmende kalte Luft ein directes Hintreiben der Ofengase gegen  $J$  nicht bewirkt haben kann, weil  $J$  der Fensterwand näher war, als der Ofen. Da ausserdem die Flammen des Ofens, wenn er auf dem 106 cm hohen Tische stand, fast in derselben Höhe mit  $J$  lagen, so ist anzunehmen, dass in



beiden Fällen der letzten Beobachtungsreihe die vom Ofen ausströmenden Gase erst bis an die Zimmerdecke hinaufgestiegen sind, ehe sie nach *J* gelangen konnten.

57. Den Grund dafür, dass das im Verbrennungsprocess erzeugte Leitungsvermögen der Gase sich so lange erhält, auch bei niedrigen Temperaturen, könnte man entweder darin suchen, dass die Flammengase oder irgend ein Gemengtheil derselben, auch bei niedriger Temperatur stets leiten, und dass die Zimmerluft erst dann aufhört leitend zu sein, wenn ihr keine merklichen Mengen leitender Gase mehr beigemischt sind, oder darin, dass die Flammengase zwar bei niedriger Temperatur in ihrem Endzustande nicht leiten, dass sie aber einer nicht unbeträchtlichen Zeit bedürfen, um diesen zu erreichen, und dass ihnen in der Uebergangsperiode noch ein Rest ihres ursprünglichen Leitungsvermögens verbleibe. Die erste Annahme hat nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich: Dass die Verbrennungsproducte aus einem geschlossenen Zimmer schon acht Minuten, nachdem die Flamme ausgelöscht worden ist, fast ganz verschwunden sein sollten, lässt sich kaum annehmen, ferner sind irgend welche Gase, die bei gewöhnlicher Temperatur leiteten, bisher überhaupt noch nicht bekannt, endlich spricht auch der Versuch selbst gegen diese Annahme.

Man kann nämlich derselben Zimmerluft, welche durch Erwärmen bis zum Siedepunkt des Wassers schlechterdings nicht leitend zu machen war, durch einen weissglühenden Platindraht Leitungsvermögen mittheilen, und dann zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen, wie bei den Flammengasen, insbesondere behält die Luft ihr Leitungsvermögen auch bei niedriger Temperatur noch eine gewisse Zeit hindurch.

58. Um dies nachzuweisen, benutzte ich den Apparat Fig. 9. In dem cylindrischen Metallgehäuse *G* war ein feiner, kurzer Platindraht zwischen zwei starken Kupferdrähten ausgespannt, die durch die Glasröhre *A* bis zur Mitte von *G* reichten. Durch sie konnte der Strom einer passenden Anzahl Bunsen'scher Elemente geleitet werden, um den Platindraht *Pt* ins Glühen zu bringen. Das Gehäuse *G* hatte

zwei Oeffnungen, durch die eine konnte mittelst der Röhre *T* Luft zugeführt werden, welche dann durch die andere und durch den Doppeltrichter *J* entweichen konnte. *J* war mit *G* durch zwei kreisförmige, parallel miteinander in den Messingring *R* gefasste Glasscheiben *BB* verbunden, zwischen denen sich, ohne sie jedoch zu berühren, eine in der Mitte durchbohrte Messingscheibe gleicher Grösse befand. Sie war bei den Versuchen stets zur Erde abgeleitet und bestimmt, den Doppeltrichter gegen die Influenz von Seiten des geladenen Gehäuses zu schützen. In dem Doppeltrichter konnten nach Belieben ein bis sechs feine Drahtgewebe angebracht werden, durch welche die entweichende Luft hindurchstreichen musste. Der an *R* befestigte konische Schirm *S* war bestimmt, *J* vor Influenzwirkungen von aussen zu schützen.

Es wurde eine Wasserluftpumpe benutzt, um, als Gebläse wirkend, einen mässig starken Luftstrom durch den Apparat zu treiben. Da die Gebläseluft mit Feuchtigkeit gesättigt war, so würde sie in wenigen Minuten alle Isolatoren innerhalb des Apparates leitend gemacht haben, es war daher nöthig, sie vorher durch eine Flasche mit Schwefelsäure zu führen.

Das Ergebniss der Versuche war, dass die durch die Gewebe streichende Luft einen Theil der freien Electricität, welche ihr durch den glühenden und geladenen Platindraht mitgetheilt worden war, an die Gewebe abgab, und zwar um

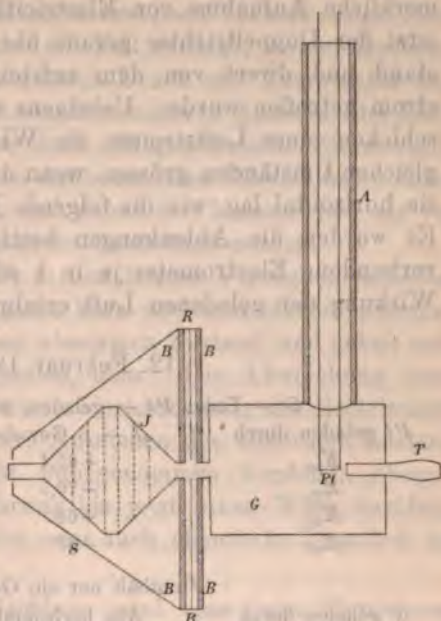


Fig. 9.

so mehr, je grösser die Anzahl der in  $J$  ausgespannten Gewebe war; dass diese Electricitätseinströmung bei horizontaler Axe des Apparates fast ganz aufhörte, wenn der Luftstrom unterbrochen wurde, dass aber, wenn die Apparataxe vertical stand, auch ohne Mitwirkung des Gebläses noch merkliche Aufnahme von Electricität durch  $J$  stattfand, da jetzt der Doppeltrichter gerade über dem glühenden Drahte stand und direct von dem aufsteigenden erwärmten Luftstrom getroffen wurde. Uebrigens war auch beim Hindurchschicken eines Luftstromes die Wirkung auf  $J$  unter sonst gleichen Umständen grösser, wenn die Axe vertical, als wenn sie horizontal lag, wie die folgende Beobachtungsreihe zeigt: Es wurden die Ablenkungen bestimmt, welche das mit  $J$  verbundene Electrometer je in 1 oder  $\frac{1}{2}$  Minute durch die Wirkung der geladenen Luft erfuhr.

12. Februar 1881.

$G$  — Erde;  $Pt$  — geladen, 20 Elemente; Ab.

$Pt$ geladen durch	$J$ — 6 Gewebe	$J$ — 1 Gewebe
$K_{20}$	+65,4	+43,5
$Z_{20}$	-70,5	-40
$K_{20}$	+63	+35,5
$Z_{20}$	-63	-49

$J$  enthält nur ein Gewebe;

$G$ geladen durch	Axe horizontal	Axe vertical
$K_{20}$	+57,5	+140,5
$Z_{20}$	-56,5	-160,5
$K_{20}$	+45,5	+119
$Z_{20}$	-38	-140

$J$  mit einem Gewebe, Axe vertical.

$G$ geladen durch	Luftstrom im Apparat	Luftstrom unterbrochen
$K_{20}$	+111	—
$Z_{20}$	-149	-51
$K_{20}$	+135	+43,5
$Z_{20}$	-138	-58
$K_{20}$	—	+45

Die Ablenkungen der vorletzten und drittletzten Gruppe (Axe vertical, Luftstrom im Apparat) wurden je in einer halben Minute erzeugt, die anderen in einer Minute.



Eine fühlbare Erwärmung des Doppeltrichters liess sich bei diesen Versuchen nicht wahrnehmen, man ist also genöthigt, zuzugeben, dass die am glühenden Drahte vorbeigegangene Luft sich in Hinsicht ihres Leitungsvermögens anders als gewöhnliche Zimmerluft von gleicher Temperatur verhält, deren Eigenschaften sie erst nach Verlauf einiger Zeit wieder annimmt, dass also ein Fall vorliegt, wo der Zustand der Luft nicht mehr allein durch Druck und Temperatur bestimmt ist, sondern auch von dem früheren Zustande der Luft abhängt. Im Gegensatze dazu soll gewöhnliche Zimmerluft, oder überhaupt jedes Gas, das besonderen Einwirkungen nicht ausgesetzt gewesen ist, und daher ein Isolator ist, als im normalen Zustande befindliche bezeichnet werden.

Gerade wie die Luft in den letzten Versuchen befinden sich auch die Flammengase, kurz nachdem sie die Flamme verlassen haben, in einem abnormen Zustand und gehen erst allmählich in den normalen über. Die Abweichung vom letzteren documentirt sich im Vorhandensein des electricischen Leitungsvermögens; andere Anzeichen des abnormen Zustandes sind bis jetzt nicht wahrgenommen worden<sup>1)</sup>, ebenso wenig gibt unsere Erfahrung bis jetzt einen Wink darüber, ob ihm rein physikalische oder auch chemische Ursachen zu Grunde liegen.

59. Bei solcher Sachlage wird eine jede Hypothese, welche zur Erklärung der in dieser Arbeit besprochenen Phänomene aufgestellt wird, nothwendig mit grosser Unsicherheit behaftet bleiben müssen, und ich verkenne nicht, dass das auch von derjenigen gilt, welche ich mir beim Fortschreiten der Versuche gebildet habe. Wenn ich es demnach unternehme, sie zum Schluss vorzutragen, so geschieht es nur, um zu zeigen, dass es überhaupt möglich ist, alle

1) Im Begriff, die Arbeit zum Druck zu befördern, werde ich darauf aufmerksam gemacht, dass ein aussergewöhnliches Verhalten der Verbrennungsgase neuerdings durch John Aitken, Phil. Trans. Roy. Soc. Edinburgh. 30. p. 337, 1882 in ihrem nebelbildenden Vermögen nachgewiesen worden ist. Der Versuch wird entscheiden müssen, ob diese Eigenschaft mit dem electricischen Leitungsvermögen in Zusammenhang steht, ob etwa beide aus gemeinsamen Ursachen entspringen.

die zur Sprache gekommenen, so verschiedenartigen Thatsachen unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammen zu fassen.

Das Beispiel der durch einen glühenden Draht leitend gemachten Luft zeigt, dass chemische Einflüsse bei dem Leitungsvorgange in Gasen nicht nothwendig im Spiele zu sein brauchen, denn es ist nicht einzusehen, in welche Art chemischer Thätigkeit atmosphärische Luft durch einen glühenden Draht versetzt werden sollte. Es wird also eine rein mechanische Ursache für das Leitungsvermögen zu suchen sein. Nun sind diejenigen Leiter, für welche man sich bis jetzt die bestimmtesten Vorstellungen über den Mechanismus der Leitung gebildet hat, die Electrolyten; man nimmt für sie an<sup>1)</sup>, dass es einzelne, schon vor Eintritt des electricischen Vorganges im Electrolyten vorhandene Atome oder Atomgruppen, welche für sich keine geschlossenen Molecüle bilden, die sogenannten Ionen seien, welche den Vorgang der Stromleitung vermitteln, indem sie sich in Richtung der Kraftlinien fortbewegen und dabei electricische Ladungen mit sich führen. Im ersten Anschluss an diese Vorstellung soll angenommen werden, dass auch in den Gasen das Leitungsvermögen an das Vorhandensein von Ionen in dem soeben definirten<sup>2)</sup> Sinne gebunden sei. Nach den herrschenden Anschauungen über die Constitution der Gase sollten sich Ionen in jedem Gase schon bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck vorfinden, wenn auch in geringer Menge; mit steigender Temperatur wächst ihre Zahl. Specieell für atmosphärische Luft würden wir nach den Ergebnissen der §§ 54 und 55 anzunehmen haben, dass bei Temperaturen unter 100° zu wenig Ionen, d. h. einzelne Stickstoff- und Sauerstoffatome vorhanden seien, um eine für unsere Apparate wahrnehmbare Electricitätsleitung zu vermitteln, dass aber bei Berührung mit dem glühenden Draht eine hinreichende Anzahl Ionen durch Zertrümmern von Moleculen gebildet wird, um merkliche Electricitätsmengen leiten zu

1) Clausius, Pogg. Ann. 101. p. 345. 1857.

2) Die Definition weicht insofern von der üblichen ab, als man unter Ionen gewöhnlich Bestandtheile eines Salzmoleculs versteht.



können. Innerhalb der von einer Flamme aufsteigenden Gase würden infolge der hohen Flammentemperatur, oder, nach Hittorf<sup>1)</sup>, der chemischen Reaction, gleichfalls zahlreiche einzelne Atome oder zu Molecülen noch nicht vervollständigte Atomgruppen vorhanden sein.

Wenn sich nun eine Gasmasse von hoher Temperatur, welche die ihrem thermischen Zustand entsprechenden zahlreichen Ionen enthält, abkühlt, so werden sich letztere wieder zu Molecülen vereinigen, wo zwei von ihnen zusammentreffen. Je seltener sie aber werden, desto seltener werden, im Verhältniss zu ihrer Anzahl, ihre Zusammenstösse und die Neubildungen von Molecülen, und wenn die Temperaturabnahme schnell erfolgt, wie bei unseren Versuchen durch Berührung mit gut die Wärme leitenden Metallen und durch Vermischung mit kälterer Luft, so wird der Fall eintreten, dass das Gas sehr viel mehr Ionen enthält, als im normalen Zustand bei der gleichen Temperatur vorhanden sein würden, es leitet daher bei einer Temperatur, bei der es ohne vorausgehende Erhitzung nicht leiten würde.

Wie man sieht, ist die nothwendige Voraussetzung für eine solche Abweichung vom normalen Zustand die, dass die Ionen im Vergleich mit den Molecülen wenig zahlreich seien: Je häufiger die ersteren, desto näher wird selbst bei schneller Abkühlung das Gas seinem Normalzustand bleiben können, oder auf das electrische Verhalten angewendet, je grösser das Leitungsvermögen ist, desto schneller wird es bei abnehmender Temperatur verschwinden, die letzten Reste werden sich dagegen noch lange halten können. Ganz so zeigt es sich dann auch bei experimenteller Prüfung der Flammengase. Innerhalb der Flamme erhält man Ströme, welche durch Galvanometer gemessen werden können; an den Deckeln unseres Apparates, welche 100 mal grössere Electroden darstellen, und zu denen die Gase in weniger als einer Secunde von der Flamme aus gelangen, bedarf es bereits der in dieser Arbeit angewendeten Mittel, um die Ströme messend zu untersuchen; die letzten Spuren von

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 588. 1879.



Leitungsvermögen lassen sich dagegen an den im ganzen Zimmer vertheilten Gasen noch sieben Minuten, nachdem die Flamme ausgelöscht ist, nachweisen.

Da der Zustand leitender Gase bei niedrigen Temperaturen ein abnormer, gewissermassen durch die Nachwirkung früherer bedingter ist, so kann er sich nicht wieder von selbst herstellen, wenn irgend ein Umstand darauf hingewirkt hat, ihn dem normalen zu nähern. In diesem Sinne aber wirkt alles, was die Zusammenstösse von Ionen miteinander vermehrt. Wenn die einzelnen Ionen um Strecken, die vielleicht das zwei- bis dreifache ihrer mittleren Weglänge betragen, voneinander entfernt sind, und jedes einzelne zwischen den Moleculen seiner Umgebung hin- und herfliegt, ohne dabei im allgemeinen seinen mittleren Ort viel zu verändern, so werden Zusammenstösse von Ionen selten sein, sobald aber auf die Ionen neue Kräfte zu wirken beginnen, welche einen Theil derselben in positiver, den anderen in negativer Richtung fortführen, wächst auch die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstösse von Ionen. Dies ist nun genau der Fall, der eintritt, wenn electricische Kräfte auf ein Gas wirken: Die positiv geladenen Ionen erhalten eine fortschreitende Bewegung in Richtung abnehmenden Potentials, die negativ geladenen in entgegengesetzter, diese fortschreitende Bewegung ist es, welche den Vorgang der Leitung darstellt. Gleichzeitig vergrössert sich die Anzahl der Zusammenstösse zwischen den Ionen, die positiven werden gewissermassen zwischen den negativen durchgesiebt und umgekehrt, ihre Zahl nimmt daher schneller ab, als es ohne Strom der Fall sein würde, die Folge ist, dass durch den Vorgang der Electricitätsleitung selbst das Gas dem normalen Zustande näher gebracht, sein Leitungsvermögen vermindert wird, und da es keine Quelle gibt, aus der sich das Leitungsvermögen wieder herstellen könnte, so ist die Verminderung eine dauernde. Sie lässt sich daher in dem Gase auch noch nachweisen, nachdem es den Wirkungsbereich des Stromes verlassen hat, wie das im V. Abschnitt geschehen ist.

Dieser Erklärungsversuch scheint auf die Verminderung des Leitungsvermögens durch Ströme in der Flamme selbst

nicht anwendbar, weil er voraussetzt, dass das Gas durch Abkühlung in einen abnormen Zustand gebracht worden sei, und dies für die Flamme selbst nicht zutrifft. Aber es ist zu berücksichtigen, dass wir Electroden überhaupt nicht in die Flamme bringen können, ohne die benachbarten Theile derselben beträchtlich abzukühlen, dass daher die den Electroden näher kommenden Gase sich gerade unter den Verhältnissen befinden, welche eine Verminderung des Leitungsvermögens durch den galvanischen Strom erwarten lassen. Der Unterschied gegen die Gase zwischen den Deckeln unseres Apparates ist nur der, dass in der Mitte zwischen den Electroden sich die Flamme im normalen Zustande befindet, und hier wahrscheinlich keine Verminderung des Leitungsvermögens eintritt, während bei den Deckeln die Wirkung im ganzen zwischenliegenden Raume stattfindet. Sobald die Gase in der Flamme über die Electroden hinausgestiegen sind, werden die abgekühlten Flammentheile von den heisseren wieder erwärmt und dadurch ihrem früheren Zustande nicht blos in thermischer, sondern auch in electrischer Beziehung wieder genähert, daher darf es nicht befremden, dass bei den Versuchen mit zwei Electrodenpaaren in der Flamme sich im oberen Stromkreis bei weitem keine so grosse Verminderung des Leitungsvermögens nachweisen liess, als nach den Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz hätte erwartet werden sollen. Es kommt noch hinzu, dass der Strom des oberen Electrodenpaares hauptsächlich von den Gastheilen geleitet wurde, die in der Mitte zwischen den zwei unteren hindurchgegangen waren, und bei denen nach dem eben Gesagten die Verminderung des Leitungsvermögens ohnehin nur unbedeutend sein sollte.

60. Die in Rede stehende Hypothese über die Bedingungen, an welche das Leitungsvermögen eines Gases gebunden ist, gibt also nicht nur von seinem langsamen Verschwinden, sondern auch von den Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz im negativen Sinne und von jenen Erscheinungen Rechenschaft, welche damit im Zusammenhang standen. Was nun die Abweichungen im positiven Sinne und die mit ihnen wahrscheinlich eng verknüpfte, unter ge-



wissen Verhältnissen auftretende Steigerung des Leitungsvermögens durch galvanische Ströme betrifft, so halte ich selbst diesen Punkt noch nicht für hinreichend aufgeklärt, und die Möglichkeit durchaus nicht für ausgeschlossen, dass der im VI. Abschnitt gemachte Erklärungsversuch bei genauerer Erforschung der Thatsachen sich als unzureichend erweisen könnte, auch habe ich bereits an der betreffenden Stelle darauf hingewiesen, dass er schon jetzt nicht allen bekannten Thatsachen gerecht werden kann. Es ist daher von geringerem Interesse, ob die Vermuthung, dass an der Oberfläche der metallischen Leiter das Leitungsvermögen der Gase durch das Ausströmen von Electricität gesteigert wird, sich aus der Annahme erklären lässt, welche jetzt über die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Menge der im Gase vorhandenen Ionen gemacht worden ist. Doch mag in dieser Beziehung auf die beträchtlichen Temperaturerhöhungen hingewiesen werden, welche bei stärkeren durch die Gase gesendeten Strömen die Electroden und besonders die Kathode erfahren. Dieselben, bis jetzt noch so wenig aufgeklärten Vorgänge, welche bei starken Strömen Temperaturerhöhungen bis zum Glühen hervorzubringen im Stande sind, werden zwar bei unseren Strömen keine thermometrisch nachweisbare Wirkung mehr ausüben, können aber ganz gut noch stark genug sein, um die Zertrümmerung einer Anzahl von Moleculen zu bewirken und so dem Gase mit neuen Ionen neues Leitungsvermögen zuzuführen.

61. Jeder Versuch, von der electricischen Wirksamkeit der Flammengase Rechenschaft zu geben, würde unvollständig bleiben, wenn er nicht auch die Erscheinung mit in Betracht zöge, dass Conductoren, welche neben einer electricisirten Flamme, etwa in gleicher Höhe mit ihr so aufgestellt sind, dass sie vom Strom der Flammengase nicht getroffen werden, sich doch mit der Electricität der Flamme laden, und zwar ganz beträchtlich.<sup>1)</sup> Diese Wirkung lässt sich nicht durch das Leitungsvermögen der Gassäule über der Flamme erklären, denn zu der Zeit, wo ihre Bestandtheile, von der Zimmerdecke herabsinkend, zum Conductor gelangen, sind

1) Riess, Pogg. Ann. 61. p. 554. 1844.



sie bereits viel zu schlecht leitend, um so bedeutende Strömungen verursachen zu können. Dies wurde für Riess der Anlass, seine Spitzentheorie aufzustellen. Buff<sup>1)</sup> wies darauf hin, dass die Function der Spitzen lediglich die sei, den Uebergang der Electricität aus festen Leitern in Gase zu vermitteln, dass es also in der Flamme der Mitwirkung von Spitzen gar nicht bedürfe, da die an ihrer Oberfläche befindliche Electricität bereits Gasmolecüle zu Trägern habe, die sich, der Wirkung der electrischen Kräfte folgend, in jeder Richtung bewegen könnten.

Hierzu muss bemerkt werden, dass die Electricitätsaufnahme durch einen Conductor nicht sowohl davon abhängt, ob die benachbarten Gase geladen, als davon, ob sie leitend sind, und die Frage ist, wie die Luft in der Umgebung eines Conductors, der in der beschriebenen Art neben der Flamme aufgestellt ist, leitend werden kann. Wenn man nun in Betracht zieht, dass die Luft neben der Flamme nur sehr wenig bewegt ist, so erscheint die Annahme zulässig, dass es einer gewissen Menge der Flammengase und der ihnen beigemischten Ionen möglich wird, durch Diffusion bis an den Conductor zu gelangen, besonders wenn electrische Kräfte hierzu mitwirken. Was speciell die Ionen betrifft, welche für das Leitungsvermögen nach der in den letzten Paragraphen besprochenen Hypothese allein massgebend sind, so haben wir schon die Vorstellung, dass sie sich in Richtung der Kraftlinien bewegen, und es ist kein Grund vorhanden, warum sie nicht, dieser Richtung folgend, aus der geladenen Flamme in die umgebende ruhende Luft eindringen und in ihr, unter mancherlei Zusammenstößen mit Luftmoleculen ihren Weg fortsetzend, auch zum Conductor gelangen sollten. Solange sie hierbei nicht mit anderen Ionen, mit denen sie Molecüle bilden können, zusammen treffen, behalten sie ihre Eigenschaft, Träger electrischer Strömung sein zu können, und machen daher die umgebende Luft leitend. Von den Moleculen der Flammengase dagegen, die etwa auch bis zum Conductor diffundiren, ist nicht einzusehen, wie sie hier, nachdem sie durch zolldicke kalte

1) Buff, Lieb. Ann. 90. p. 13. 1854.

Luftschichten gedrungen sind und durchschnittlich die mittlere lebendige Kraft der Luftmoleküle angenommen haben, noch leitend sein können, selbst wenn sie es bei höheren Temperaturen wären.

Die aufgestellte Hypothese über die Abhängigkeit des Leitungsvermögens in Gasen vom Vorhandensein der Ionen bietet also hier die Möglichkeit, von einem Vorgang Rechenschaft zu geben, dessen Erklärung sonst grosse Schwierigkeiten machen würde.

#### VIII. Anhang: Prüfung der Glaswiderstände.

62. Um zu untersuchen, wie weit bei den Glaswiderständen (§ 14) die Proportionalität zwischen Stromstärke und Potentialdifferenz der Enden, hier also der Belegungen aus Zinnfolie, bestehe, verfuhr ich, da Galvanometer für die Messung so schwacher Ströme nicht mehr anwendbar waren,

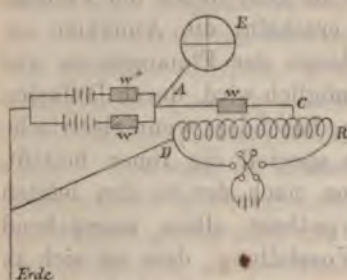


Fig. 10.

so, dass ich mir ausser dem zu untersuchenden Widerstande  $w$  noch zwei andere  $w'$  und  $w''$ , die grösser als jener waren, herstellte. Die Widerstände wurden nun in der Fig. 10 dargestellten Art mit einander verbunden: Die Widerstände  $w^*$  und  $w''$  wurden nebeneinandergeschaltet, und in den Zweig eines jeden eine

Anzahl von Daniell'schen Elementen. Wo sich die beiden Zweige auf der Seite der Elemente vereinigten, wurden sie mit der Erde verbunden, auf der anderen Seite mit dem Electrometer und dem Widerstande  $w$ , dessen noch freie Belegung mit dem Rheostatenstromkreise verbunden wurde. Der Contact  $C$  wurde nun so gestellt, dass das Electrometer auf 0 einstand. Dann ist die Stromintensität  $i$  in  $w$  gleich der Summe jener in  $w'$  und  $w''$ , und die Potentialdifferenz der Belegungen von  $w$  kann gemessen werden durch die Anzahl  $n$  von Rheostatenwindungen zwischen  $C$  und  $D$ . Wird hierauf bei  $A$  der Zweig von  $w'$  losgelöst



und direct mit der Erde verbunden, und von neuem  $C$  so eingestellt, dass in  $A$  und im Electrometer das Potential  $O$  ist, so geht jetzt durch  $w''$  derselbe Strom, wie vorher, nennen wir ihn  $i''$ ; der gleiche Strom geht jetzt aber auch durch  $w$  unter Einwirkung einer Potentialdifferenz, welche durch die neue Einstellung von  $C$  bestimmt und gleich  $n''$  Windungen gefunden wird. Lässt man endlich die Zweige von  $w'$  und  $w''$  ihre Rollen tauschen und stellt wie vorher auf  $O$  ein, so geht jetzt ein Strom  $i'$  durch  $w$  unter Einwirkung von  $n'$  Windungen des Rheostaten.

Jedenfalls muss:

$$i = i' + i''$$

sein, denn die Zweige von  $w'$  und  $w''$  sind stets im gleichen Zustande, mögen nun ihre  $A$  zugekehrten Enden direct zur Erde abgeleitet sein oder mit  $A$  verbunden durch Einstellung von  $C$  auf das Potential  $O$  gebracht werden. Wenn also die Stromstärken in  $w$  den Potentialdifferenzen der Belegungen proportional sein sollen, so muss auch:

$$n = n' + n''$$

sein. Nach dieser Methode wurden zwei Reihen von Messungen gemacht; bei der ersten war der Strom von  $B$  nach  $A$ , bei der zweiten war er entgegengesetzt gerichtet.

Kleine Verschiedenheiten in den beiden Belegungen der Widerstände liessen sich nicht vermeiden, die Folge war, dass kleine electromotorische Kräfte auftraten. Dieselben erwiesen sich aber als hinreichend constant, um bestimmt, und bei den folgenden Versuchen in Rechnung gebracht zu werden. Bei allen in der Arbeit enthaltenen Messungen, bei denen die Ströme sowohl für positive wie für negative Ladung bestimmt und die Differenzen der gefundenen Werthe gebildet wurden, sind diese kleinen electromotorischen Kräfte der Widerstände ohne Einfluss auf das Endresultat.

Da während der Beobachtungen die Stromstärke im Rheostat sich hätte ändern können, so wurde die Bestimmung von  $n'$  und  $n''$  zweimal gemacht, vor und nach der Bestimmung von  $n$ , und dies letztere dann mit dem Mittel der für  $n'$  und  $n''$  gefundenen Werthe verglichen. Zwischen den einzelnen Ablesungen liess ich je neun Minuten verstreichen,



um dem Strom in  $w$  Zeit zu geben, den stationären Zustand anzunehmen. So wurde z. B. gefunden:

5h 51m	6h 0m	6h 9m	6h 18m	6h 27m
$n' = 32,6$	$n' = 55,3$	$n = 88,1$	$n' = 55,2$	$n' = 32,3$

also im Mittel  $n' + n'' = 87,7$ . Nun gab die directe Messung als electromotorische Kraft des Widerstandes 0,31 Windungen, und zwar in dem Sinne, dass dieser Betrag zu den gefundenen Werthen der  $n$  hinzugefügt werden musste. Das Ergebniss ist also:

$$n = 88,41, \quad n' + n'' = 88,32.$$

Auf diese Weise sind die Zahlen der folgenden Tafel erhalten:

15. December 1880.

$n' = 17,11$	39,96	55,56	70,06	78,76
$n'' = 10,16$	23,81	32,76	41,61	46,86
$n' + n'' = 27,27$	63,77	88,32	111,67	125,62
$n = 27,36$	63,81	88,41	111,31	125,61
$\Delta = + 0,09$	+ 0,04	+ 0,09	- 0,36	- 0,01

16. December 1880.

$n' = 10,74$	28,74	45,39	60,69	70,99
$n'' = 6,44$	17,24	27,39	36,39	42,29
$n' + n'' = 17,18$	45,98	72,78	97,08	113,28
$n = 17,19$	45,79	72,39	97,09	112,49
$\Delta = + 0,01$	- 0,19	- 0,39	+ 0,01	- 0,79

Die letzte Messung der zweiten Reihe gehört eigentlich nicht in diese Tafel, weil bei ihr das Zeitintervall von neun Minuten absichtlich nicht eingehalten wurde, sondern die Ablesungen in Abständen von je sechs Minuten aufeinander folgten.

Die Zahlen zeigen, dass es erlaubt ist, bei Versuchen, welche die Genauigkeit der vorstehenden nicht überschreiten sollen, die Glaswiderstände anzuwenden, als wenn es metallische wären, wenn man nur nach Herstellung des Stromes acht bis neun Minuten verstreichen lässt, damit er stationär werden kann, dass aber auch bei einer Messung, die schon nach fünf bis sechs Minuten gemacht wird, der Fehler nicht 1 Proc. überschreiten dürfte.

63. Zu den in der Arbeit angeführten Messungen wurden vier Widerstände benutzt, die mit  $w_1, w_2, w_3, w_4$  bezeichnet sind. Die drei ersten waren aus Stücken eines und desselben Wasserglases von sehr gut leitendem Material gemacht;

$w_2$  ist der in der eben beschriebenen Weise untersuchte. Um das Verhältniss dieser Widerstände zu einander zu ermitteln, wurden beispielsweise  $w_1$  und  $w_2$  untereinander und mit dem Electrometer verbunden, während  $w_3$  auf seiner vom Electrometer abgewendeten Seite mit dem freien Pol einer passenden Anzahl von Elementen,  $w_1$  mit dem Rheostatenkreise verbunden war. Wurde dann der Contact am Rheostaten so eingestellt, dass das Electrometer das Potential  $O$  zeigte, so verhielten sich die Widerstände wie die Potentiale an ihren voneinander abgewendeten Belegungen, immer natürlich unter Berücksichtigung der kleinen electromotorischen Kräfte in den Widerständen selbst. Die electromotorische Kraft der zwischen  $w_2$  und die Erde geschalteten Elemente wurde direct durch den Rheostaten gemessen, indem ein Pol des zu untersuchenden Elementes mit dem Rheostaten, der andere mit dem Electrometer verbunden, und der Rheostatencontact so eingestellt wurde, dass keine Ablenkung am Electrometer eintrat. Auf diese Art ergab sich die electromotorische Kraft direct in Windungen des Rheostaten.

Für  $w_1:w_2$  ergaben sich in acht voneinander unabhängigen Messungen die Werthe:

2,26 2,26 2,27 2,28 2,28 2,31 2,29 2,28 2,27

Die ersten vier Messungen sind mit Strömen gemacht, welche von  $w_2$  nach  $w_1$  gerichtet waren, die anderen mit entgegengesetzten. Ferner ergab sich in je vier unabhängigen Messungen:

$w_3:w_2=2,45$  2,51 2,49 2,51;  $w_3:w_1=5,60$  5,54 5,50 5,61.

Es ist hiernach der Werth  $w_2:w_1=2,28$  angenommen worden. Daraus, in Verbindung mit  $w_3:w_1=5,56$ , würde sich  $w_3:w_2=2,44$  ergeben, während sich bei directer Messung 2,49 fand. Aus beiden Werthen ist das Mittel  $w_3:w_2=2,465$  benutzt worden.

Der Widerstand  $w_4$  war der erste, den ich mir hergestellt hatte, er war von schlechter leitendem Glase und erwies sich bei genauerer Prüfung als nicht so frei von störenden Eigenschaften, wie die drei anderen Widerstände.



64. Um den Widerstand  $w_1$  in S.-E. zu bestimmen, wurde ein äusserst empfindliches Galvanometer von Siemens und Halske benutzt und die Batterie von dreissig Elementen. Mit diesen Mitteln wurden je nach der Temperatur Ablenkungen von 13 bis 25 Scalentheilen erhalten. Unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit des Galvanometers und der electromotorischen Kraft der Batterie ergaben sich für  $w_1$  bei den unter  $t$  angeführten Temperaturen die folgenden Widerstände:

$t = 13,70^\circ$	14,38°	15,48°	16,93	20,47
$w_1 = 91 \cdot 10^8$	94	84	69	49 S.-E.

Den in diesen Zahlen sich aussprechenden ausserordentlich raschen Aenderungen der Glaswiderstände mit der Temperatur glaube ich es zuschreiben zu müssen, dass sich bei den im vorigen Paragraphen mitgetheilten Messungen der Quotienten  $w_1:w_2$  u. s. w. so grosse Abweichungen vorfinden.

65. Wenn die Glaswiderstände nach dem Ergebniss dieser Versuche ganz wie metallische wirken, so entsteht die Frage, ob sie überhaupt unpolarisierbar, oder ob nur die angewendeten Ströme zu schwach gewesen seien, um Polarisation von wahrnehmbarem Betrage zu erzeugen. Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Helmholtz stellte ich hierüber einige Versuche an, aber erst in der letzten Zeit, als die kleinen Leclanché-Elemente für die Hauptarbeit nicht mehr gebraucht wurden, ist es mit deren Hülfe gelungen, unzweideutige Polarisationserscheinungen in dem amerikanischen Glase zu erzeugen.

Die Electroden waren zwei Platindrähte (Fig. 11), welche parallel mit einander in die Glasmasse eingeschmolzen waren. Die ganze Polarisationszelle befand sich in einem durch Chlorcalcium getrockneten Raum, die Zuleitungsdrähte zu den Electroden waren durch Glasröhren isolirt. Nachdem durch diese Zelle vom 8. Februar 1882 bis zum 17. Februar 1882 der Strom von vierzig Elementen, und von da an im gleichen Sinne der von zwei Leclanché-Elementen bis zum 28. Februar 1882 gegangen war, zeigte sich in der Zelle eine electromotorische Kraft fast genau gleich jener der



beiden zuletzt angewendeten Elemente (2,60 Dan.), und zwar war der Draht, welcher mit dem Kupferpol der Batterie verbunden gewesen war, nun selbst ein Kupferpol. Die Zelle blieb darauf mit isolirten Electroden sich selbst überlassen, und es zeigte sich, dass die Polarisirung bestehen blieb. Noch am 6. März 1882, also sechs Tage nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes fand sich die electromotorische Kraft in der Zelle gleich 2,58 Dan.

Nun wurde die Zelle im entgegengesetzten Sinne polarisirt, und zwar vom 6. bis zum 12. März 1882 durch 10, dann bis zum 17. März durch 40, endlich bis zum 26. März 1882 durch vier Elemente. Der in dieser Zeit hindurchgeleitete Gesamtstrom hatte die frühere Polarisirung vernichtet und eine neue im entgegengesetzten Sinne erzeugt, war aber nicht stark genug gewesen, die letztere vollständig auszubilden. Die Polarisirung nahm daher anfangs ziemlich rasch, dann langsamer ab, doch war sie noch nach sechzehn Tagen deutlich wahrnehmbar. Die folgende Tafel gibt die beobachteten electromotorischen Kräfte zur Zeit  $t$  nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes:



Fig. 11.

$t$	$EK$	$t$	$EK$	$t$	$EK$
5 <sup>m</sup>	2,79 Dan.	30 <sup>m</sup>	2,25 Dan.	44 <sup>h</sup> 49 <sup>m</sup>	0,95 Dan.
8	2,66 „	32	2,22 „	73 41	0,83 „
11	2,57 „	34	2,20 „	96 21	0,77 „
14	2,49 „	93	1,84 „	115 21	0,74 „
				381 5	0,46 „

Das Zurückgehen der electromotorischen Kraft in diesem Falle dürfte dadurch verursacht sein, dass die voneinander abgewendeten Theile der eingeschmolzenen Drähte, an denen die Dichtigkeit des polarisirenden Stromes nur gering ist, noch nicht bis zum Maximum polarisirt worden waren, und daher nach Unterbrechung des Stromes fortführen, sich zu polarisiren auf Kosten der bereits völlig polarisirten, einander zunächst liegenden Theile der Drähte. Da es hauptsächlich

die letzteren sind, welche die Potentialdifferenz der Electroden bedingen, so bewirkt ihre Depolarisirung zu Gunsten der anderen Theile ein Sinken der am Electrometer beobachteten electromotorischen Kraft.

Physikal. Inst. d. Univ. Berlin, 16. April 1882.

# **VII. Ueber die Verdampfung aus einem kreisförmig oder elliptisch begrenzten Becken; von J. Stefan.**

(Aus dem 83. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Wien, II. Abth. vom 5. Mai 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der Abhandlung: „Versuche über die Verdampfung“<sup>1)</sup> habe ich die Verdampfung einer Flüssigkeit aus einer Röhre untersucht. Auf diesen Fall lässt sich die Theorie der Diffusion der Gase in sehr einfacher Weise anwenden, wenn man annimmt, dass die Oberfläche der Flüssigkeit eben, und dass an dem offenen Ende der Röhre der Partialdruck des Dampfes in allen Punkten des Röhrenquerschnittes derselbe ist.

Ist der Verdampfungsprocess stationär, so geht in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt der Röhre dieselbe Dampfmenge. Diese ist der Grösse des Querschnittes proportional. Die auf die Einheit des Querschnittes reducirte Dampfmenge  $v$  ist durch die Formel:

$$(1) \quad v = \frac{k}{P-p} \frac{dp}{dx}$$

bestimmt.  $k$  ist der Diffusionscoefficient des Dampfes und der Luft oder desjenigen Gases, in welchem die Verdampfung stattfindet.  $p$  bedeutet den Partialdruck des Dampfes in jenem Querschnitte, welcher durch die in der Richtung der Axe der Röhre gemessene Abscisse  $x$  definirt ist.  $P$  endlich ist der Gesamtdruck des Gases und Dampfes.

$P$  hat sowohl innerhalb als ausserhalb der Röhre überall denselben Werth. Man kann daher die Gleichung (1) auch in die Form:

<sup>1)</sup> J. Stefan, Wien. Ber. 68. 2. Abth. p. 385. 1873.



$$(2) \quad v = k \frac{d}{dx} \log (P - p)$$

bringen, und da auch  $v$  und  $k$  unabhängig sind von  $x$ :

$$(3) \quad v = \frac{k}{h} \log \frac{P - p''}{P - p'}$$

setzen. In dieser Formel bedeutet  $p'$  den Partialdruck des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit,  $p''$  an dem freien Ende der Röhre,  $h$  den Abstand der Oberfläche der Flüssigkeit von dem offenen Ende der Röhre.

Die Formel (3) habe ich mit den Resultaten mehrerer Versuche verglichen und mit denselben in Uebereinstimmung gefunden, damit also zugleich den experimentellen Nachweis für die Anwendbarkeit der Formel (1) auf den betrachteten Verdampfungsprocess gegeben.

Die Formel (1) bildet zugleich die Grundgleichung für die mathematische Behandlung der stationären Verdampfungsprocesses überhaupt. Wenn irgend eine Oberfläche einer Flüssigkeit in einer Atmosphäre sich befindet, welche mit dem Dampfe der Flüssigkeit nicht gesättigt ist, so wird aus der Oberfläche Dampf in die Atmosphäre eintreten, und wenn die äusseren Bedingungen es gestatten, auch ein stationärer Zustand der Verdampfung sich einstellen. Dieser wird folgende Eigenthümlichkeiten darbieten.

In der Oberfläche der Flüssigkeit wird der Partialdruck des Dampfes überall denselben Werth haben, und zwar dem Sättigungsdrucke gleich sein. Von der Oberfläche nach auswärts wird der Partialdruck abnehmen, jedem bestimmten Werthe desselben wird als geometrischer Ort eine bestimmte Fläche entsprechen, eine Fläche gleichen Druckes oder eine Niveaufläche. Die Bewegung des Dampfes geschieht nach den orthogonalen Trajectorien dieser Flächen, nach den Strömungslinien. Wählt man in irgend einer Niveaufläche ein Element  $\omega$ , so ist die durch dieses Element gehende Dampfmenge der Grösse des Elementes proportional und auf die Einheit des Querschnitts reducirt durch die Formel:

$$(4) \quad v = - \frac{k}{P - p} \frac{dp}{dn}$$

bestimmt. Die Differentiation nach  $n$  bedeutet die Differentiation nach der Richtung der Normale zur Niveaufläche.



Wenn innerhalb des zu betrachtenden Raumes  $P$  constant angenommen, also von der Wirkung äusserer Kräfte, wie der Schwere, abgesehen wird, so kann die Formel (4) durch:

$$v = -k \frac{d}{dn} \log \frac{P - p_0}{P - p}$$

ersetzt werden.  $p_0$  bedeutet in dieser Formel gleichfalls eine Constante, den Partialdruck des Dampfes an einer bestimmten Stelle des Raumes. Führt man noch die Bezeichnung:

$$(5) \quad U = \log \frac{P - p_0}{P - p} \quad \text{ein, so wird:} \quad (6) \quad v = -k \frac{dU}{dn}$$

Aus dieser Formel und aus der Bedingung, dass im stationären Zustande für jedes Volumenelement die in dasselbe eintretende Dampfmenge der aus demselben austretenden gleich ist, ergibt sich nun in bekannter Weise die Gleichung:

$$(7) \quad \frac{d^2 U}{dx^2} + \frac{d^2 U}{dy^2} + \frac{d^2 U}{dz^2} = 0.$$

Die Gleichung (6) gilt auch für die Oberfläche der Flüssigkeit, es gibt  $v$ , mit einem Elemente dieser Flüssigkeit multiplicirt, die durch dieses Element ausgehende Dampfmenge und die über alle Elemente ausgedehnte Summe die gesammte Dampfmenge, welche von der Flüssigkeit in der Zeiteinheit ausgesandt wird.

Zu den Gleichungen (6) und (7) kommen noch andere Bedingungen hinzu, welche zur vollständigen Bestimmung von  $U$  nothwendig sind. Die erste ist die, dass  $U$  in allen Punkten der Oberfläche der Flüssigkeit einen und denselben Werth, und zwar einen gegebenen Werth hat. Ist der Raum, in welchem die Diffusion des Dampfes vor sich geht, zum Theil von Wänden umgeben, welche keinen Dampf durchlassen und auch keinen absorbiren, so ist für diese Wände  $dU/dn = 0$ , wenn  $n$  die Richtung der Normale der Wand bedeutet. Sind in dem Raume Flächen vorhanden, durch welche Dampf absorbirt wird, so wird für dieselben  $U$  einen bestimmten von der Natur des absorbirenden Körpers abhängigen Werth besitzen.

Die Gleichungen (6) und (7) kommen auch in der Theorie der Wärmeleitung und in der Electrostatik vor. Ist ein Körper von constant bleibender Temperatur von einem

wärmeleitenden Medium umgeben, so gilt für die stationäre Temperatur  $U$  in jedem Punkte dieses Mediums die Gleichung (7). In der Oberfläche des Körpers hat  $U$  einen constanten Werth. Die Gleichung (6), auf diese Oberfläche angewendet, gibt die aus dem Körper austretende Wärmemenge, wenn  $k$  das Wärmeleitungsvermögen des Mediums bedeutet.

Befindet sich ein mit Electricität geladener guter Leiter in einem nicht leitenden Medium, so genügt das Potential  $U$  der Ladung in jedem Punkte des Mediums der Gleichung (7). Auf der Oberfläche des Leiters ist dasselbe constant. Die Dichte der Electricität auf dieser Oberfläche ist durch eine der Gleichung (6) analoge Gleichung bestimmt. Bezeichnet man die Dichte mit  $\rho$ , so ist:

$$(8) \quad 4\pi\rho = -\frac{dU}{dn},$$

wenn die dielectricische Constante des Mediums der Einheit gleich angenommen wird. Ist diese Constante  $= D$ , so ist:

$$4\pi\rho = -D\frac{dU}{dn}$$

zu setzen.

Die Analogie zwischen den Gleichungen der Theorie der Wärmeleitung und jenen der Electricität ist auch zur Erläuterung der Gesetze der letzteren benutzt worden. Die Vorgänge der Verdampfung bieten ein noch anschaulicheres Mittel zu solchen Erläuterungen.

Es können aber auch umgekehrt die Lösungen electrostatischer Aufgaben zur Berechnung von Verdampfungsprocessen verwendet werden. Es ist dies jedoch nur in jenen Fällen möglich, in welchen ausser den Grundgleichungen auch die Grenzbedingungen in Uebereinstimmung stehen.

Einen solchen Fall bietet die Verdampfung von dem benetzten Gefässe eines im freien Raume aufgestellten Psychrometers dar. Bei der Entwicklung der Theorie dieses Instrumentes ist auch von Maxwell zuerst die Analogie zwischen den Gleichungen der Electrostatik und jenen der Diffusionstheorie zur Anwendung gebracht worden.

Ich muss hier bemerken, dass die von Maxwell benutzten Gleichungen von den in dieser Abhandlung aufge-

stellten verschieden sind. Es liegt denselben nicht die Formel (1) zu Grunde, sondern die einfachere:

$$v = - \frac{k}{P} \frac{dp}{dx}.$$

Diese Formel kommt bei der Berechnung der über die Diffusion der Gase angestellten Versuche zur Anwendung. Sie gilt jedoch nur für solche Diffusionsvorgänge, bei welchen zwei Gase so durcheinander sich bewegen, dass durch jede Ebene ebenso viele Moleküle des einen Gases nach der einen Seite hin treten, als Moleküle des anderen Gases nach der entgegengesetzten. Bei den Verdampfungsprocessen ist dies nicht der Fall, indem aus der Oberfläche der Flüssigkeit wohl Dampf austritt, aber nicht umgekehrt auch Luft oder ein anderes Gas in die Flüssigkeit eintritt. Bei der stationären Verdampfung ist nur der Dampf allein in Bewegung, die übrigen Bestandtheile der Atmosphäre sind in Ruhe. Letzterer Umstand hat zur Folge, dass die von der gewöhnlichen Diffusionsgleichung abweichende Formel (1) angewendet werden muss. Uebrigens werden beide Formeln gleich, wenn man  $p$  gegen  $P$  vernachlässigt, was in den Fällen, in denen es sich um die Verdampfung des Wassers bei niedriger Temperatur und in der gewöhnlichen Atmosphäre handelt, wohl ohne merklichen Fehler geschehen darf.

Ich gehe nun zu der in der Ueberschrift dieser Abhandlung bezeichneten Aufgabe über. Ich will dieselbe noch näher in folgender Weise charakterisiren.

In einer unendlichen Ebene, welche keinen Dampf ausendet, auch keinen absorbirt oder durchlässt, befindet sich eine Vertiefung, welche mit einer Flüssigkeit derart gefüllt ist, dass das Niveau der Flüssigkeit mit dieser Ebene zusammenfällt. Die Flüssigkeit verdampft in die oberhalb der Ebene befindliche unbegrenzte Luft. Es soll die Dampfmenge berechnet werden, welche in der Zeiteinheit aus der Flüssigkeit in die Atmosphäre übergeht, vorausgesetzt, dass die Verdampfung im stationären Zustande sich befindet.

Das electrostatische Analogon zu dieser Aufgabe bildet die Bestimmung der Vertheilung der Electricität auf einer



unendlich dünnen leitenden Platte im Zustande des Gleichgewichtes. Wird eine solche Platte mit einer Electricitätsquelle von constantem Potential  $U_1$  durch einen sehr dünnen Draht in leitende Verbindung gebracht, so geht auf dieselbe Electricität über. Diese stellt sich ins Gleichgewicht, in dem sie auch nach Entfernung des Leitungsdrahtes bleibt. Das Potential hat auf der Platte den constanten Werth  $U_1$ . Diesem Werthe ist auch die von der Platte aufgenommene Electricitätsmenge  $E$  proportional. Es ist:

$$E = CU_1, \quad (9)$$

$C$  ist die electricische Capacität der Platte.

Denkt man sich nun eine solche aus einer Flüssigkeit bestehende Platte, welche in der allseitig unbegrenzten Luft schwebt, so wird infolge der durch die Gleichungen (6) und (8) zwischen  $\rho$  und  $v$  gegebenen Beziehung die aus der Platte austretende Dampfmenge  $V$  durch Multiplication von  $E$  mit  $4\pi k$  gefunden. Dieselbe wird also durch:

$$V = 4\pi k CU_1 \quad (10)$$

gegeben sein. Darin bedeutet dann  $U_1$  den Werth von  $\log(P - p_0)/(P - p)$  an der Oberfläche der Flüssigkeit. Es ist also:

$$U_1 = \log \frac{P - p_0}{P - p_1}, \quad (11)$$

wenn  $p_1$  den Sättigungsdruck des Dampfes bezeichnet.

Da das electricische Potential der Platte die Eigenschaft hat, in unendlicher Entfernung von der Platte gegen Null zu convergiren, und diese Eigenschaft eine Art Grenzbedingung darstellt, so ist auch die durch die Gleichung (5) definirte Grösse  $U$  so zu wählen, dass sie dieser Bedingung entspricht. Dies ist der Fall, wenn man für  $p_0$  den Werth jenes Partialdruckes setzt, welchen der Dampf in sehr grosser Entfernung von der Platte besitzt. Gehört der Dampf nicht zu den Bestandtheilen der Atmosphäre, so ist  $p_0 = 0$ .

Legt man durch die Platte und parallel zu ihr eine Ebene, so scheidet diese den Raum in zwei bezüglich der in ihnen enthaltenen Dampfströmungen symmetrische Hälften. Durch diese Ebene selbst bewegt sich kein Dampf, sie kann also auch durch eine feste, für den Dampf undurchdringliche

Wand ersetzt werden, ohne dass dadurch die Verdampfung und Diffusion auf der einen, etwa der oberen Seite, gestört wird. Eine solche Störung tritt nun auch nicht ein, wenn man die Wand und die Flüssigkeitsschicht nach unten in beliebiger Weise verdickt und die letztere auch mit einer festen Wand umgibt. Die aus der oberen Fläche der Flüssigkeit austretende Dampfmenge beträgt die Hälfte derjenigen, welche die nach beiden Seiten verdampfende Flüssigkeitsplatte aussendet. Es ist also:

$$(9) \quad V = 2\pi k C U_1 = 2\pi k C \log \frac{P - p_0}{P - p_1}.$$

Für eine kreisförmige Platte ist die electricische Capacität:

$$(10) \quad C = \frac{2a}{\pi},$$

wenn  $a$  den Radius des Kreises bedeutet. Es ist demnach die Verdampfungs menge für ein kreisförmiges Becken durch:

$$(11) \quad V = 4ak \log \frac{P - p_0}{P - p_1},$$

oder, wenn  $p_0$  und  $p_1$  klein sind im Vergleiche zu  $P$ , durch:

$$(12) \quad V = \frac{4ak(p_1 - p_0)}{P}$$

bestimmt. Die Verdampfungs menge ist demnach nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, dem Flächeninhalte des Beckens, sondern dem Umfange desselben proportional.

Die nahe dem Rande liegenden Theile der Oberfläche der Flüssigkeit senden viel mehr Dampf aus als die in der Mitte liegenden. Die Strömungslinien, welche aus den ersteren austreten, divergiren, und die Flächen gleichen Druckes liegen hier näher aneinander als über der Mitte, aus welcher die Strömungslinien nahezu parallel zu einander austreten.

Man sollte nun erwarten, dass die Verdampfung aus einem elliptisch begrenzten Becken eine viel stärkere sein muss, als die aus einem kreisförmigen von gleichem Flächeninhalte. Es ist dies jedoch nur für solche Ellipsen der Fall, für welche die grosse Axe vielmal grösser ist als die kleine. Sonst ist die Verdampfung aus einer elliptisch begrenzten Fläche nur sehr wenig grösser als aus einer kreisförmigen.



Der Grund davon liegt darin, dass die Krümmung der Ellipse in einem grossen Theile derselben eine kleinere, und deshalb auch die Divergenz der Strömungslinien, welche aus den Randtheilen austreten, eine geringere ist als beim Kreise.

Die electricische Capacität einer elliptischen Platte ist:

$$(13) \quad C = \frac{a}{K}.$$

$a$  bedeutet die halbe grosse Axe der Ellipse,  $K$  aber das complete elliptische Integral erster Art, dessen Modul die numerische Excentricität der Ellipse ist. Es ist also:

$$K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 \varphi}}, \quad \text{und} \quad \varepsilon^2 = \frac{a^2 - b^2}{a^2} = \frac{e^2}{a^2},$$

wenn  $b$  die halbe kleine Axe und  $e$  die halbe Entfernung der beiden Brennpunkte der Ellipse darstellt.

Für kleine Werthe von  $\varepsilon$  kann man zur Berechnung von  $K$  die Reihe:

$$K = \frac{\pi}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{4} + \frac{9\varepsilon^4}{64} + \frac{25\varepsilon^6}{256} + \dots \right)$$

verwenden.

In den Ausdruck (13) für die Capacität der Ellipse will ich statt der grossen Axe den Flächeninhalt  $F$  der Ellipse einführen. Es ist:

$$F = \pi ab = \pi a^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2},$$

und daraus:

$$a = \sqrt{\frac{F}{\pi}} \cdot \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{4} + \frac{5\varepsilon^4}{32} + \frac{15\varepsilon^6}{128} + \dots \right),$$

und: 
$$C = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{F}{\pi}} \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{64} + \frac{\varepsilon^6}{64} + \dots \right).$$

Man kann also für kleine Werthe von  $\varepsilon$  in grosser Annäherung:

$$C = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{F}{\pi}}$$

setzen. Dieser Ausdruck gibt aber zugleich, wie die Vergleichung mit der Formel (10) lehrt, die Capacität einer kreisförmigen Platte von dem Flächeninhalte  $F$ .



Für eine langgestreckte Ellipse kann man  $K$  nach der Formel:

$$K = \frac{1}{\epsilon} \log \frac{4e}{b}$$

berechnen. Was den Grad der Genauigkeit, den diese Formel bietet, anbetrifft, so ist zu bemerken, dass bei der Ableitung derselben  $b^4/a^4$  gegen die Einheit vernachlässigt wurde. Berechnet man z. B.  $K$  und  $F$  für eine Ellipse, deren grosse Axe viermal länger ist als die kleine, so findet man die Capacität einer solchen elliptischen Platte 1,11 mal so gross als die einer kreisförmigen von gleichem Inhalte. Daraus ist zu ersehen, dass in einem ziemlich weiten Intervalle die Capacität einer elliptischen Platte von jener einer gleich grossen kreisförmigen nur wenig verschieden ist.

In meinen Bemerkungen über die Theorie des Psychrometers<sup>1)</sup> habe ich auf die analoge Beziehung zwischen der Capacität eines verlängerten Rotationsellipsoides und jener einer Kugel von gleicher Oberfläche hingewiesen. Dieselbe Beziehung besteht auch für abgeplattete Ellipsoide. Die Capacität einer kreisförmigen Platte verhält sich zu der Capacität einer Kugel von gleicher Oberfläche wie 9 zu 10.

Es mag hier noch bemerkt werden, dass die Grösse  $C$  für eine Platte von beliebiger Form auch experimentell bestimmt, dass also auch die Verdampfungsmenge für eine beliebig gestaltete Flüssigkeitsfläche durch einen electrometrischen Versuch gefunden werden kann.

Im Vorhergehenden ist die Verdampfung für die ganze kreisförmig oder elliptisch begrenzte Oberfläche bestimmt worden. Es lässt sich dieselbe jedoch für jeden einzelnen Theil derselben berechnen.

Wenn sich auf einer kreisförmigen Platte Electricität im Gleichgewichte befindet, so ist die Dichte derselben  $\varrho$  in einem Punkte, dessen Entfernung vom Centrum  $= r$  ist, gegeben durch:

$$\varrho = \frac{Q}{2\pi a \sqrt{a^2 - r^2}},$$

wenn  $Q$  die auf der einen Seite der Platte vorhandene Electricitätsmenge bedeutet.

1) Stefan, Meteorol. Zeitschr. 16. Maiheft. 1881.

In analoger Weise ist die auf die Flächeneinheit bezogene Verdampfungs menge  $v$  in der Entfernung  $r$  vom Mittelpunkte bestimmt durch:

$$v = \frac{\bar{V}}{2\pi a \sqrt{a^2 - r^2}},$$

Multipliziert man diese Gleichung mit  $2\pi r dr$  und integriert sie sodann von  $r = 0$  bis  $r = r$ , so erhält man die Dampfmenge  $V_1$ , welche aus dem inneren bis zum Radius  $r$  reichenden Theile der Scheibe aufsteigt. Es ist:

$$V_1 = V \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}} \right).$$

Die Strömungslinien, in welchen der Dampf aus der Flüssigkeit aufsteigt, sind Hyperbeln, deren gemeinschaftlicher Mittelpunkt mit dem des Kreises zusammenfällt, deren Brennpunkte in der Peripherie des Kreises liegen. Die Strömungslinien, welche aus sämtlichen Punkten der Peripherie des Kreises vom Radius  $r$  austreten, geben ein Rotationshyperboloid als Strömungsfläche. Diese hat wie alle Strömungsflächen die Eigenschaft, dass durch dieselbe kein Dampf von der einen auf die andere Seite tritt. Man kann also, ohne die Verdampfung aus der Fläche vom Radius  $r$  zu stören, diese Stromfläche durch eine feste Wand und auch den ganzen Raum ausserhalb derselben durch einen festen Körper ersetzen. Durch die obige Formel für  $V_1$  ist also zugleich die Verdampfungs menge für eine kreisförmig begrenzte Flüssigkeitsfläche, welche tiefer liegt, als die feste Umgebung, bestimmt. Diese Bestimmung gilt allerdings nur für den besonderen Fall, dass die feste Umgebung in der Form eines Hyperboloides aus der Flüssigkeit aufsteigt.

Setzt man den durch (11) gegebenen Werth von  $V$  in die Formel für  $V_1$  ein, so erhält man:

$$(14) \quad V_1 = 4k \log \frac{P - P_0}{P - P_1} \cdot (a - \sqrt{a^2 - r^2}).$$

In dieser Formel bedeutet  $a$  die Entfernung eines Brennpunktes des Hyperboloides von dem Mittelpunkte desselben. Man kann dieser Formel noch eine andere Gestalt geben, wenn man statt  $a$  die halbe kleine Axe  $h$  der Hyperbel einführt. Es ist:



$$a^2 = h^2 + r^2,$$

somit:

$$(15) \quad V_1 = 4k \log \frac{P - P_0}{P - P_1} (\sqrt{h^2 + r^2} - h).$$

Errichtet man im Scheitel der Hyperbel eine Senkrechte und zieht aus dem Mittelpunkt die Asymptote zur Hyperbel, so wird die Senkrechte in der Höhe  $h$  von der Asymptote geschnitten. Es bildet also  $h$  ein Maass für die Tiefe des Flüssigkeitsniveaus unter der festen Umgebung.

Ist  $h$  klein gegen  $r$ , sodass  $h^2$  gegen  $r^2$  vernachlässigt werden kann, so lässt sich die Formel (15) so aussprechen, dass durch die Vertiefung des Niveaus der Flüssigkeit um  $h$  die Verdampfung im Verhältnisse von  $r - h$  zu  $r$  vermindert wird.

Zu bemerken ist noch, dass, wenn  $h$  sehr gross ist gegen  $r$ , die Verdampfungs menge zu dem Quadrate von  $r$  im directen, zu  $h$  im umgekehrten Verhältnisse steht, analog wie bei der Verdampfung einer Flüssigkeit aus einer Röhre.

So wie bei einer kreisförmigen, lässt sich auch bei einer elliptischen Fläche die Verdampfungs menge für die einzelnen Theile berechnen, da ja auch für diesen Fall das Gesetz bekannt ist, nach welchem die Electricität auf einer elliptischen Platte im Zustande des Gleichgewichtes vertheilt ist.

Der Umstand, dass die Verdampfungs menge für ein Becken nicht dem Flächeninhalte, sondern der Quadratwurzel aus diesem Flächeninhalte proportional ist, hat zur Folge, dass die Verdunstung grosser Wasserflächen eine relativ geringere ist, als jene der kleinen. Es mag hier noch hinzugefügt werden, dass dies nicht nur für die Verdunstung durch Diffusion, sondern auch für die Verdunstung durch Convection gilt. Bewegt sich ein Luftstrom über eine Wasserfläche, so wird er nur anfänglich, nachdem er über die Grenze derselben getreten ist, grössere Mengen Wasserdampf aufnehmen, bei seinem weiteren Fortschreiten aber die Verdunstung nicht mehr viel fördern können.



## DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVII.

I. *Ueber die Volumenänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und die dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen;*  
*von Eilhard Wiedemann.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—4.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich eine Reihe von Metalllegirungen unter Benutzung ihrer physikalischer Eigenschaften darauf hin untersucht, ob die eigenthümlichen Volumenänderungen, welche dieselben bei Temperaturveränderungen erleiden, nicht etwa von molecularen Umlagerungen herrühren.

Die betreffenden Versuche wurden besonders an dem Rose'schen, Lipowitz'schen und Wood'schen Metallgemisch angestellt, und es ergab sich für dieselben, dass bei der Temperatur, bei welcher mit einer Temperaturerhöhung eine Contraction verbunden ist, in vielen Fällen erst nach Tagen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, für welchen das Volumen constant bleibt. Diese Thatsache bewies, dass in der That zwei oder mehrere Modificationen der betreffenden Legirung existiren, welche sich in einander umzuwandeln vermögen. Dadurch war einerseits das scheinbar unregelmässige Verhalten derselben erklärt, andererseits aber auch gezeigt, woher verschiedene Beobachter zu verschiedenen Resultaten für die Ausdehnung dieser Legirungen gekommen sind. Bestimmungen der Abkühlungsgeschwindigkeiten bestätigten diese Ergebnisse. — Die obigen Legirungen hat neuerdings Mazzotto<sup>2)</sup> noch einmal in gleicher Richtung eingehend studirt und denselben Gang der Erscheinungen wiedergefunden.

Schon bei meinen ersten Untersuchungen erschien mir

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 3. p. 327. 1878.

2) Mazzotto, Atti R. Acc. della Sc. Torino 17. December 1881,  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVII.

die Methode der Beobachtung von Volumenänderungen zum Studium der Molecularumlagerungen als sehr geeignet.

Setzt man nämlich an ein Dilatometer, in welchem sich die zu untersuchende Substanz befindet, engere und engere Capillarröhren an, so lassen sich beliebig kleine Volumenänderungen erkennen und auch der zeitliche Verlauf derselben weit besser verfolgen als bei thermischen Messungen. Bestimmt man nämlich z. B. die specifischen Wärmen zwischen Null Grad und Temperaturen oberhalb und unterhalb der Temperatur, bei welcher die Umwandlung statt hat, so kann man wohl ersehen, ob eine moleculare Umlagerung eintritt, und ein wie grosser Wärmeeffect ihr entspricht. Durch derartige Messungen kann man aber einmal nicht ermitteln, wie schnell der Umwandlungsprocess abläuft und dann auch nicht, ob er von secundären Umständen begleitet ist.

Ich habe das Princip der dilatometrischen Methode zum Studium der Volumenänderungen einer Reihe von festen Salzen verwendet und habe dazu dem Apparat die folgende Gestalt gegeben. Dieselbe schliesst sich zum Theil der von Pettersson<sup>1)</sup> mitgetheilten an, doch unterscheidet sich die Art der Benutzung wesentlich von der von letzterem angegebenen.

a Fig. 1 ist ein cylindrisches, 16 mm weites Gefäss, an das sich bei *b* eine etwa 8 mm weite Röhre ansetzt, während die Röhren *c*, *d* sowie ihre Fortsetzungen bis zu den Hähnen *h f k* Capillarröhren sind. Bei *i* befindet sich der eine Theil eines Schliffes, der sich über den anderen mit der Luftpumpe verbundenen Theil desselben schiebt, *l* ist ein anderer Schliff, in welchen sich das zur Messung dienende Capillarrohr *m* einsetzt. *g* ist ein Trichter.

Zunächst führt man durch die Oeffnung *b* des Theiles *dceab* einen kleinen Wattenbausch ein und befestigt ihn auf den Boden von *a* mit einer Spur Klebwachs. Derselbe verhindert, dass Körnchen der einzufüllenden Substanz in das Capillarrohr *e* gelangen. Dann wägt man *dceab*, hierauf füllt man das Gefäss *a* mit dem zu untersuchenden, vorher gepul-

1) Pettersson, Nova Acta Reg. Soc. Upsala (3) 1879. 44pp. Beibl. 4. p. 67. 1880.



verten Körper, zieht die Röhre *b* ab und wägt das Gefäss mit der abgezogenen Spitze, um das Gewicht des eingeführten Körpers zu erhalten. Darauf schmilzt man bei *d* diesen Theil des Apparates mit dem übrigen zusammen und verbindet bei geschlossenen Hähnen *h* und *k* bei *i* mit der Luftpumpe und evacuirt möglichst weit. Bei wasserfreien Salzen und sich im Vacuum nicht zersetzenden Körpern kann man hierbei bis zu den mit der Quecksilberpumpe erreichbaren Grenzen gehen; bei den wasserhaltigen Salzen kann man aber wegen der Tension des Wasserdampfes nicht ganz so weit auspumpen, um so weniger, als man diese Substanzen nicht zu lange im Vacuum lassen darf, damit sich nicht ein zu grosser Bruchtheil derselben in wasserfreies Salz verwandelt. Nach dem Auspumpen schliesst man den Hahn *f*, giesst in *g* Quecksilber, öffnet *h* und lässt das Quecksilber einströmen, welches alle Fugen zwischen dem Salze, sowie das ganze Gefäss *deab* erfüllt.

In einer Reihe von Fällen wurde dem Apparate die Fig. 2 dargestellte Form gegeben, so z. B. wenn man als Flüssigkeit statt des Quecksilbers Oel verwendete. Das Oel wurde stets vor dem Einfüllen in einem Wasserbade auf 100° erhitzt, und gleichzeitig evacuirt, um aus demselben die absorbirte Luft möglichst vollkommen zu entfernen.

Bei den Salzen wurden einige Controlversuche mit Oel angestellt, um zu constatiren, dass nicht etwa die, beim Erwärmen in vielen Fällen beobachteten Volumenverminderungen daher rührten, dass das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht alle Fugen des Krystallpulvers erfüllte, sondern erst bei höherer Temperatur in dieselben eindrange, indem es die Krystalle nicht benetzt, wie dies beim Oel der Fall ist. Da die Controlversuche mit Oel die mit Quecksilber erhaltenen Resultate bestätigten, so sind nur letztere mitgetheilt.

Nach der Füllung des Apparats mit Quecksilber oder Oel befestigte man denselben in einem grossen mit Wasser gefüllten, über einer Gasflamme stehenden Becherglas so, dass die Röhre *d* gerade über den Rand desselben fortging, der Raum *a* und *b* aber vollkommen von Wasser umgeben war. Hierauf setzte man die Capillarröhre *m*, an der die Volumenänderungen beobachtet werden sollten, mit-



telst des an sie angeschmolzenen Schiffstückes in das andere Stück desselben bei *l* ein. Unter die Capillarröhre brachte man eine auf eine Leiste aufgeklebte Millimeter-scala. In dem Wasser des Becherglases bewegte sich ein durch einen kleinen Wassermotor getriebener Rührer auf und nieder. Ein in Fünftelgrade getheiltes Thermometer gestattete, die Temperaturen abzulesen, welche bei den Versuchen durch Regulirung der Flamme constant erhalten wurden.

Die Messungen selbst geschahen in der bei solchen Versuchen gebräuchlichen Art. Bei jeder Temperatur wurde längere Zeit gewartet, um zu constatiren, ob nicht langsame Volumenänderungen bei derselben eintreten.

Dieselbe Methode lässt sich mit ganz geringen Modificationen auch zum Studium der Ausdehnung von Flüssigkeiten verwenden. Dazu gibt man dem Apparat die Fig. 3 gezeichnete Form, wo das Rohr *b* eine recht enge Capillare ist. Man füllt zunächst bei geschlossenem Hahne *q* das ganze Dilatometer mit Quecksilber in der oben beschriebenen Weise, in den Trichter *t* giesst man die zu untersuchende Flüssigkeit, die vorher von Luft befreit ist, und saugt dann durch Pumpen bei *i* nach Oeffnung des Hahnes *f* einen Theil des Quecksilbers aus dem Dilatometer, an Stelle dessen die Flüssigkeit tritt. Dieses Verfahren ist praktischer, als die Flüssigkeit im Dilatometer auszukochen, wie es Pettersson thut, da sich hierbei bei Lösungen die Concentration ändert, und es schwieriger ist, die zur Ermittlung des Salzgehaltes nöthige Menge zu erhalten. Ueberhaupt ist die Methode von Pettersson nur für niedrig siedende Substanzen verwendbar.

Wählt man die Capillarröhre *b* hinlänglich eng, so kann sie auch beträchtlich aus dem Erwärmungsbade hervorragen, ohne dass doch wesentliche Correctionen erforderlich würden. Dann ist der Hahn *q* bei der Erwärmung nicht gefährdet. Die Gesammtmenge der eingefüllten Flüssigkeit bestimmt sich aus einer Wägung. Einige Versuche mit diesem Apparate ergaben recht befriedigende Resultate.

Bei den wasserhaltigen Salzen war der Gang der Erscheinungen, abgesehen von den gewöhnlichen Ausdehnungs-

phänomenen, der folgende. Meist trat zunächst ein Wasserverlust ein, der sich in einer Trübung und einem Fleckigwerden der ursprünglich ganz blank erscheinenden Wand bemerklich machte. Hieran schloss sich häufig eine Vereinigung des zwischen dem Salze vertheilten Wassers. Ein Theil des Salzes löste sich ferner in demselben, und die Lösung erfüllte den obersten Theil von *a* und *b*. Dabei zeigte sich in einer Reihe von Fällen eine Abscheidung von neuen Salzen. Dieselben wurden auf folgende Weise für sich dargestellt.

Ein dem Gefäss *baecd* ganz ähnliches, bei dem nur die Röhre *ecd* nicht capillar war, wurde in seinem Theile *a* mit dem betreffenden Salze gefüllt und an ein dem anderen Theil der Figur 1 ganz analoges Glasröhrensystem angeschmolzen, welches aber einen grösseren Querschnitt hatte. Man füllte dasselbe in der früher besprochenen Weise bis an das obere Ende von *c* mit Quecksilber und schnitt es dort ab. Das Ganze erhitze man darauf bis zur gewünschten Temperatur und erhielt es bei derselben, bis sich das betreffende Salz gebildet hatte. Jetzt brach man die Spitze von *b* ab; das Quecksilber trieb die Flüssigkeit, bestehend in einer Salzlösung, heraus, und konnte letztere durch Nachfüllen von Quecksilber in *b* noch vollkommener entfernt werden. Hierauf zerschlug man das Rohr *a* und analysirte die zurückbleibende feste Substanz.

Die Analysen der gebildeten und in der oben angegebenen Weise gewonnenen Salze wurden in folgender Weise ausgeführt. Man wog einen Theil des mit Quecksilber durchsetzten Salzes ab, löste ihn, goss die Lösung ab und befreite das übrig bleibende Quecksilber erst von der anhaftenden Salzlösung durch Abspülen mit Wasser, wusch dann das Quecksilber mit Alkohol und Aether, trocknete und wog es. So erhielt man das Gewicht des Salzes und der Lösung, die nach den gewöhnlichen Methoden weiter analysirt wurde. Der Gehalt der Sulfate an Schwefelsäure wurde dabei durch Fällern mit Chlorbarium ermittelt.

Diese Versuchsmethode eröffnet auch chemisch interessante Perspektiven, weil bei ihr stets ein Salz von constantem Wassergehalt erhitzt wird, und stets in Berührung



mit dem sich aus ihm abscheidenden Wasser bleibt. Sie hat auch grosse Vorzüge vor derjenigen, bei welcher man das Salz einfach in einem Reagirglas erhitzt. Bei ihr ist an der Trübung der Wand die beginnende Wasserabscheidung zu erkennen und an den sich bildenden Krystallen das Auftreten neuer Verbindungen, was alles bei der letzteren Methode nicht der Fall ist, da bei ihr die zwischen den einzelnen Salztheilchen vorhandene Luft eine Vereinigung derselben verhindert, ehe nicht die Gesamtmasse flüssig geworden ist.

Da die Versuche der Natur der Sache nach wesentlich nur qualitativ-quantitative Resultate ergeben konnten, so ist auf die Messung der Dimensionen der Gefässe, der Röhren, auf das Gewicht des angewandten Salzes etc. kein besonderes Gewicht gelegt worden. In einzelnen Fällen wurde auf dieselben sogar ganz verzichtet. Im allgemeinen gelangten etwa 10 g Substanz zur Verwendung. Das Gewicht des neben derselben im Dilatometer enthaltenen Quecksilbers betrug etwa 70 g. Benutzt wurden drei Capillarröhren 1, 2 und 3 mit den Radien 0,73, 0,46 und 0,40 mm. Der Verschiebung der Quecksilbersäule in den Capillarröhren um 1 mm entsprachen dann Volumenänderungen um 1,673; 0,6640 und 0,478 cmm.

In den Tabellen sind unter  $z$  die Zeiten, zu denen die Beobachtungen angestellt wurden, verzeichnet, unter  $\tau$  die Temperaturen, und unter  $v$  der Stand des Quecksilbers im Capillarrohr bei denselben. Die Zeiten  $z$  sind nur dann mitgetheilt, wenn bei derselben Temperatur  $\tau$  während grösserer Zeitintervalle der Quecksilberfaden keinen constanten Stand annahm. Bei der Besprechung der bei den einzelnen Salzen gewonnenen Resultate ist stets zunächst der allgemeine Gang der Erscheinungen angegeben, und dann dieser Gang durch einige numerische Beispiele belegt.

In den für einige Beobachtungen mitgetheilten Curven Fig. 4 und 5 bezeichnen die Abscissen die Temperaturen, die Ordinaten in beliebigem Maassstabe den Stand des Quecksilbers im Capillarrohr; sie sollen nur ein Bild vom Gang der Phänomene geben. Die Richtung der Pfeile gibt an, in welchem Sinne die Temperaturänderung erfolgt.



## Alaune.

1. Kaliumaluminiumalaun. — Bei dem Kaliumaluminiumalaun tritt zunächst bis etwa  $50^{\circ}$  C. eine regelässige Ausdehnung ein, auf welche dann eine bei einigen Versuchen schneller, bei anderen langsamer verlaufende Contraction folgt, die sehr beträchtliche Werthe annehmen kann. Sie ist von einer Trübung der Wand, die einer Zersetzung des Salzes entspricht, begleitet. In den meisten Fällen verlief sie bei höheren Temperaturen schneller als bei niedrigeren, bei feingepulverten Substanzen schneller als bei gröbkörnigen, und liess sich auch constatiren, wenn das Quecksilber durch Oel ersetzt wurde. Bei weiterem Erhitzen schmolz der Alaun bei ca.  $90^{\circ}$  unter starker Ausdehnung.

Beim Abkühlen bleibt der Alaun, indem er sich zusammenzieht, im überschmolzenen Zustande flüssig, dann erstarrt er plötzlich unter starker Contraction. Die sich ausscheidenden Crystalle sind theils spiessförmig, theils Würfel. Letztere entsprechen wohl dem gewöhnlichen Alaun, erstere sind noch weiter zu untersuchen.

In einzelnen Fällen tritt gleich nach dem Erstarren, in anderen erst bei einer weiteren Abkühlung ein Zerspringen des Gefässes ein, offenbar bedingt durch eine Ausdehnung des erstarrten Körpers, dessen Volumen auch kleiner ist als das des ursprünglich zur Verwendung gelangten Alaunes. In einem einzigen Falle (Versuch 1) trat kein Springen ein, er liess sich bei  $25^{\circ}$  bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur direct eine Ausdehnung beobachten.

Die Erscheinungen der Contraction rühren daher, dass zunächst beim allmählichen ersten Erwärmen der Alaun sich im festen Zustande wie in den Lösungen dissociirt. Die Ausdehnung bei der Abkühlung nach dem Erstarren würde dann dadurch bedingt sein, dass das unter Volumenverringerung stattgehabte Zerfallen des Alaunes rückgängig wird, wodurch eine Volumenvermehrung bedingt ist, in Folge deren die Gefässe zersprengt werden. Diese Rückbildung ist aber nicht vollkommen, da das Anfangsvolumen nicht wieder erreicht wird.

## Versuch 1.

$\tau$	$v$	$\tau$	$v$	$\tau$	$v$
22,2	175	71,8	131	91,2	360
50,2	187	78,8	135	79,0	324
50,2	183	77,0	132	68,4	297
50,0	182	84,2	140	62,4	104
50,8	180	84,0	135	51,4	96
60,4	170	87,2	140	38,2	83
64,2	144	88,8	141	25,0	75
68,4	142	89,0	126	25,0 <sup>1)</sup>	88
66,2	133	99,0	387		

Bei dem folgenden Versuch wurde der Alaun nicht bis zum Schmelzen erhitzt und daher ergaben sich folgende Resultate:

Capillarrohr 3, Gewicht des Alauns 8,42 g.

$z$	$v$	$\tau$	$z$	$v$	$\tau$	$z$	$v$	$\tau$
—	20,4	175	2h 35m	57,8	152	4h 26m	75,3	169
—	40,8	214	2 32	58	150	4 34	81,2	185
—	48,4	215,0	2 58	62	160	5	81	181,5
10h 48m	51,3	215	3 22	61	154,8	—	53,4	107
11 —	54,6	212	3 30	72	185	—	81,6	89
11 6	55,8	210	3 37	72	183	—	33,4	67
12 10	56,8	170	4 1	72,2	171	—	20,2	33
12 30	57,1	175,5						

Diese Messung zeigt bei den Temperaturen oberhalb 51,3° so recht, wie langsam das Zerfallen des Alauns eintritt und wie leicht sie sich daher auch der Beobachtung entziehen kann. Dasselbe ist erst nach mehreren Stunden vollendet.

Um ein Urtheil über die Grösse der Volumenänderung zu gewinnen, vergleichen wir die Volumina vor und nach dem Erhitzen bei 20°. Das Volumen hat sich um eine Grösse von 142 Theilstrichen oder  $142 \cdot 0,478 = 67,87$  cmm oder 0,068 ccm verringert.

Das specifische Gewicht des Kaliumaluminiumalaunes ist aber etwa 1,75, sodass obige 8,42 g 4,81 ccm einnehmen, sie erfahren also eine Contraction um etwa 1,42%.

In Fig. 4 ist für die Versuchsreihe 1 der Gang der Erscheinung graphisch wiedergegeben.

1) 30 Minuten nach der ersten Beobachtung.



2. Eisenammoniumalaun. — Bei dem Eisenalaun tritt entweder gleich nach dem Einfüllen eine Contraction, die mit einer Dissociation verbunden ist, ein, oder erst beim allmählichen Erwärmen. Bei ca.  $34^{\circ}$  schmilzt das Salz unter starker Ausdehnung zu einer braunen Flüssigkeit, aus der sich nach einem weiteren Erhitzen und darauf folgender Abkühlung einzelne Krystalle ausscheiden, die aber nicht wieder vollkommen erstarrt.

Die braune Farbe des geschmolzenen Alauns zeigt, dass sich das Eisenoxyd in ihm im colloiden Zustande befindet.

Auch hier ist die mehr oder weniger grosse Zerkleinerung des Materials von grossem Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Phänomene.

Bei einem Versuche wurden 11,7 g Alaun gepulvert in den Apparat eingefüllt, und zeigte bei  $19^{\circ}$  das Quecksilber im Capillarrohr einen Stand 175. Nach etwa 16 Stunden war es bis 148 bei derselben Temperatur gesunken. Den weiteren Gang geben die folgenden Zahlen.

Capillarrohr 2.

$t$	$v$	$t$	$v$	$t$	$v$
$19^{\circ}$	148	$61,6^{\circ}$	460,5	$87,4^{\circ}$	537
25	152,1	71,8	488	74,9	503
30,4	154,5	80,6	514	58,4	460
34	156	91,4	546	40,2	413
39,6	391	99,4	576	20	365
51,4	433				

Bei  $30^{\circ}$  ist der Stand unmittelbar, nachdem diese Temperatur erreicht war, 156 und sinkt dann bis 154,5.

3. Ammoniumaluminiumalaun. — Ammoniumaluminiumalaun dehnt sich von  $20,6^{\circ}$  an bis  $73^{\circ}$  aus, ohne dass etwas Bemerkenswerthes einträte, bei  $73^{\circ}$  trübt er sich indess, jedoch ohne dass eine Contraction stattfände; bei ca.  $92^{\circ}$  schmilzt er. Beim Abkühlen erstarrt er bei  $62^{\circ}$  wieder und nimmt bei  $22^{\circ}$  wieder nahezu, wenn auch nicht ganz, dasselbe Volumen wie vor dem Erwärmen ein.



$t$	$v$	$t$	$v$	$t$	$v$
20,6	90	84,4	142	89,2	315
31,6	95,5	88,4	152	64,2	152
43,6	103	99,2	468	47,2	114
56,6	112	89,6	400	31	100
73,0	125	81,4	452,5	22	76

4. Kaliumchromalaun. — Kaliumchromalaun verhält sich ganz analog wie Ammoniumaluminiumalaun. Er trübt sich bei ca.  $75^{\circ}$  ohne Contraction, schmilzt bei  $92^{\circ}$ , beim Abkühlen scheiden sich einige Krystalle bei  $68^{\circ}$  aus, während der grössere Theil auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt und die grüne Farbe zeigt.

$t$	$v$	$t$	$v$	$t$	$v$
17,0 <sup>o</sup>	58	81,0 <sup>o</sup>	120	68,2 <sup>o</sup>	323
25,6	63	87,2	392	55,6	311
40,6	74	88,8	402	34,6	265
58,6	86	98,0	433	28,0	242
75,2	96	78,4	372	25,0	234

Beim Erwärmen tritt demnach bei den Alaunen schon weit unterhalb des Schmelzpunktes bei ca.  $60^{\circ}$  eine chemische Veränderung auf, die sich durch eine Trübung der Gefässwand kenntlich macht und beim Ammoniumeisenalaun und beim Kaliumaluminiumalaun mit einer Contraction verbunden ist.

Beim weiteren Erhitzen schmelzen alle Alaune bei ca.  $90^{\circ}$  und verharren bei der Abkühlung in überschmolzenem Zustand, aus dem sie bei ca.  $60^{\circ}$  erstarren.

Die Resultate dieser Versuche müssen bei der Beurtheilung der neuerdings von Spring mitgetheilten Ergebnisse über die Ausdehnung der Alaune berücksichtigt werden.

Spring erhitzte seine Alaune, ehe er ihre Ausdehnung mit einem Dilatometer bestimmte, in demselben längere Zeit auf  $70^{\circ}$  und fand nur dann regelmässige Resultate.

Aus den obigen Zahlen folgt aber, dass bei dieser Temperatur die Alaune schon zum Theil eine Umlagerung erfahren haben, sodass Spring also die Alaune nach der Umlagerung untersuchte. Der von ihm ohne ein vorheriges Erhitzen beobachtete unregelmässige Gang der Ausdehnung erklärt sich eben

aus den Umlagerungen selbst, die bald schneller bald langsamer erfolgen, ja in einzelnen Fällen auch ganz ausbleiben.

#### Einfache Sulfate.

1. Magnesiumsulfat. Der allgemeine Gang der Erscheinung ist beim Magnesiumsulfat folgender: Zunächst findet bis etwa  $50^{\circ}$  eine regelmässige allmähliche Ausdehnung statt, bei  $50^{\circ}$  selbst wächst das Volumen plötzlich in hohem Grade, es wird Wasser abgegeben, was sich schon daran zeigt, dass an der Gefässwand dunkle Stellen auftreten. Von  $50^{\circ}$  an aufwärts beobachtet man wiederum bis ca.  $93^{\circ}$  eine regelmässige Volumenzunahme. Schon etwas unterhalb dieser Temperatur steigen aber grössere Flüssigkeitsmengen in den oberen Theil des Gefässes, bei  $93^{\circ}$  selbst tritt zunächst eine starke Contraction ein, der Quecksilberfaden geht zurück. An dieselbe schliesst sich dann bei constanter Temperatur eine Ausdehnung an, indem der Quecksilberfaden wieder vorrückt. Doch ist letztere bei weitem kleiner als die Contraction. Zugleich scheiden sich an der Wandung kleine Krystalle ab, und die ganze Masse theilt sich allmählich in solche Krystalle und in eine Flüssigkeit.

Beim Erwärmen bis  $100^{\circ}$  folgt dann eine regelmässige Ausdehnung.

Beim Wiederabkühlen contrahirt sich die Masse im ganzen regelmässig, bei langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur findet eine kleine Volumenzunahme statt, beim Wiedererhitzen tritt eine regelmässige Ausdehnung ein. Den Gang der Erscheinung bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen gibt die Fig. 5 wieder.

Die folgenden Messungen wurden besonders zu dem Zweck unternommen, die Volumenveränderungen bei  $50^{\circ}$  und  $92^{\circ}$  zu studiren.

Menge des Salzes 10,248 g. Capillarrohr 2.

$z$	$r$	$v$	$z$	$r$	$v$
—	16,6	4	—	83,2	441
—	47,9	158	9h 25m	92	475
—	53,5	340	9 40	92	391
—	67,4	379			

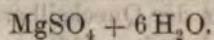


Hierauf liess man die Masse abkühlen, wobei eine ganz allmähliche Contraction eintrat. Dann zeigte sie bei 19° einen Stand von 195, nach fünf Tagen einen solchen von 255, der ziemlich constant beibehalten wurde. Das Salz dehnte sich also wiederum aus.

Die Contraction entspricht 0,46.84 cmm, d. h. 38,64 cmm oder 0,038 ccm., die darauf folgende Ausdehnung beträgt 25.0,46 also 11,5 cmm oder 0,0115 ccm; das spec. Gewicht von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  ist 1,68, das Volumen von 10,248 g gleich 6,1 ccm, die Contraction beträgt also 0,17 %.

Von den bei 93° sich bildenden Krystallen wurden zwei Analysen ausgeführt und fanden sich bei einer derselben in ihnen 34,9 %, bei einer anderen 35,86 %  $\text{SO}_3$ . Ein Salz mit  $7\text{H}_2\text{O}$  würde 32,52, ein solches mit  $6\text{H}_2\text{O}$  35,08, ein solches mit  $5\text{H}_2\text{O}$  38,09 %  $\text{SO}_3$  enthalten.

Das sich ausscheidende Salz besteht daher aus:



Nach den Versuchen von Marignac und anderen enthält das bei 50° unter Wasserverlust sich bildende Salz 6 Molecüle Wasser. Aus den obigen Analysen geht aber hervor, dass auch ein bei 93° krystallisirendes Salz existirt, das 6 Molecüle Wasser enthält. Die Volumenbestimmungen zeigen, dass diese beiden Salze eine wesentlich verschiedene Dichte besitzen. Es existiren daher zwei Modificationen des Salzes  $\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

2. Zinksulfat. Beim Zinksulfat verlaufen die Phänomene ganz ähnlich wie bei dem Magnesiumsulfat. Von 18° an bis etwa 40° war die Ausdehnung eine stetige, regelmässige, bei 40° fand eine starke Volumenvergrösserung statt, sowie Trübung des Salzes unter Wasserabscheidung, der bei 69° eine regelmässige Ausdehnung folgte. Bei dieser Temperatur trat eine starke Contraction ein, an die sich indess nicht wie beim Magnesiumsulfat eine Ausdehnung anschloss. Auch hier zeigte sich eine Klärung der Substanz, indem sich wie bei dem Magnesiumsulfat die Flüssigkeit in den oberen Theil des Gefässes begab, und sich Krystalle abschieden. Beim weiteren Erwärmen bis 100° verwandelten sich dieselben unter starker



Ausdehnung in ein weisses Pulver. Beim Abkühlen ist der Gang ganz ähnlich wie beim Magnesiumsulfat. Ein Beispiel geben die folgenden Zahlen:

Capillarrohr 2. Gewicht 11,21 g.

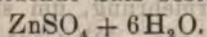
Versuch 1.				Versuch 2.	
$r$	$v$	$r$	$v$	$r$	$v$
15,4	342	62,4	666	69,2	172
31,4	394	69,3	730	69,6	150
38,4	417	69,4	680	80	220
43,2	550	80	811		

Die Contraction betrug 22 mm entsprechend 22.0,66 = 144,32 cmm. Da das spec. Gewicht von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  1,95 ist, so entsprechen die 11,21 g 5,75 ccm. Die Contraction beträgt daher 0,25 %.

Die bei 69° sich bildenden Krystalle wurden analysirt, und fanden sich bei einer Analyse in denselben 29,704 %, bei einer anderen 29,73 %  $\text{SO}_3$ .

Ein Salz mit 7  $\text{H}_2\text{O}$  würde 27,52 %, eines mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  29,74 %  $\text{SO}_3$  enthalten.

Das sich ausscheidende Salz besteht daher aus:



Da aber frühere Untersuchungen gezeigt hatten, dass bei 40° unter Wasserverlust ein Salz mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, welches nach den Ausdehnungsversuchen ein wesentlich anderes Volumen als das bei 69° sich bildende hat, so haben wir es wiederum mit zwei Modificationen des obigen Salzes zu thun.

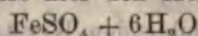
Ueber das weisse Pulver, das sich bei höheren Temperaturen bildet, sowie über einige eigenthümliche beim Abkühlen sich ausscheidende Krystalle soll später berichtet werden.

3. Eisensulfat. Das Eisensulfat dehnt sich bis etwa 65° regelmässig aus und schmilzt zum Theil bei dieser Temperatur; daran schliesst sich eine neue Ausdehnung. Schon bei niedrigerer Temperatur, besonders aber bei der höchsten erreichten von 98,5° zersetzt sich das Salz und scheidet ein niedriges Hydrat aus, was sich durch eine starke Ausdehnung bemerklich macht. Es wurde bei 98,5° nicht abgewartet, bis diese Umlagerung vollendet war. Bei der Ab-

kühlung tritt unter der Ausscheidung von Krystallen auch noch eine Rückbildung des entwässerten Salzes ein.

$\tau$	$v$	$\tau$	$v$
21,6	138	77	725
34	169	57	624
46	202,5	43	515
56,8	236	36,8	471
65,2	549	24,0	380
89,1	668	20,6	289
98,5	739		
98,5 <sup>1)</sup>	823		

Der bei 65° nicht flüssig werdende Theil wurde analysirt und lieferte 31,14%  $\text{SO}_3$ , ein Hydrat mit 7  $\text{H}_2\text{O}$  wurde 28,77, eines mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  30,16, eines mit 5  $\text{H}_2\text{O}$  33,05  $\text{SO}_3$  enthalten. Wir haben also hier den Körper:



vor uns.

Das Zersetzungsproduct bei hohen Temperaturen enthielt weniger Wasser.

4. Nickelsulfat. Nickelsulfat dehnt sich von 20° an bis etwa 65° aus, verliert bei 65° Wasser und erfährt dabei eine grosse Volumenvermehrung, um sich dann regelmässig weiter bis 95° auszudehnen. Die Contraction ist dann beim Abkühlen eine regelmässige bis etwa 30°. Bei dieser Temperatur wird das Wasser wieder aufgenommen, und das schwefelsaure Nickeloxydul kehrt in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

Capillarrohr 3. Gewicht der Substanz 12,183.

$\tau$	$v$	$\tau$	$v$
20,4	172	85	648
31,8	201	95	729
42,8	235,5	67	560
54,0	275	55,4	508
65,8	420	42,8	457
65,7 <sup>1)</sup>	543	31,0	410
76	594,5	18	152

6. Natriumsulfat.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Das Natriumsulfat dehnt sich beim Erwärmen zunächst aus und zieht sich

<sup>1)</sup> nach längerer Zeit.



dann zusammen, bis es schmilzt, um sich dann wieder auszu-  
dehnen. Ein Beispiel geben die folgenden Zahlen:

$t$	$v$	$t$	$v$	$t$	$v$	$t$	$v$
17,4	122	28	133	32,2	132	51	202
23,0	134	30,2	136,5	32	120	60,2	247
26,8	139	30	133,5	33,8	93	75,6	329
27	137	29,4	131,5	33,6	90	85	390
27,4	140	30,4	131	34,8	90 (schmilzt)	96,4	455

Eine andere Reihe ergab ganz analoge Resultate; hier wurden aber Beobachtungen unmittelbar vor und nach dem Schmelzen ausgeführt, und zeigte sich, dass in beiden Fällen das Salz etwa ein gleiches Volumen besitzt.

Die Volumenverringerung des Natriumsulfats beim Erwärmen erklärt sich daraus, dass das in ihm mit dem Molecularvolumen des Eises enthaltene Krystallwasser allmählich das kleinere Molecularvolumen des Wassers annimmt. Die beim Schmelzen selbst eintretende, durch den Uebergang aus dem Eis in flüssiges Wasser bedingte Volumenabnahme wird durch die Volumenzunahme des schmelzenden Salzes gerade compensirt.

#### Andere Salze.

Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe verhält sich ganz analog dem Sulfat.

Natriumphosphat und -acetat. Diese beiden Salze verhielten sich ganz normal, sie dehnten sich beim Erwärmen zunächst regelmässig aus, um dann bei einer bestimmten Temperatur unter starker Volumenvergrösserung zu schmelzen und sich dann weiter regelmässig, aber etwas schneller als vor dem Schmelzen auszudehnen. Beim Abkühlen verbleiben sie leicht im überschmolzenen Zustand. Dies stimmt mit dem Ergebniss von Marpmann<sup>1)</sup>, nach dem bei Luftabschluss in evacuirten Räumen geschmolzene Körper nur schwierig in den festen Zustand übergehen.

#### Resultate.

Die obigen Untersuchungen zeigen, dass eine Reihe von Salzen schon vor dem Schmelzen sich umlagert. Durch dieselben haben wir ferner für das Zinksulfat und Magnesiumsulfat zwei

1) G. Marpmann, Arch. f. Pharm. 219. p. 314. 1882. Beibl. 6. p. 569.



neue Modificationen kennen gelernt und ist die mit der Bildung derselben verbundene Volumenänderung festgestellt worden.

Die bei den obigen Salzen erhaltenen Resultate haben indess ausser für sich allein auch noch bei der Anstellung von anderen Untersuchungen ein Interesse.

1. Bei Bestimmungen der Spannkraft muss man sich durch solche Vorversuche stets erst überzeugen, ob das untersuchte Salz innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches unverändert bleibt oder nicht. Ist letzteres nicht der Fall, so ergeben die Messungen höchst complicirte Resultate. Die Spannkraft entspricht z. B. beim Magnesiumsulfat unter  $50^{\circ}$  derjenigen von Krystallen mit  $7\text{H}_2\text{O}$ , oberhalb derselben aber einer Lösung des Sulfats in dem ausgeschiedenen Wasser. Bei weiterer Temperaturerhöhung bildet sich nun noch die zweite Modification des sechsfach gewässerten Salzes, und es ist möglich, dass dadurch neue Complicationen eintreten.

2. Bei Untersuchungen über die Lösungswärme etc. der durch Erhitzen theilweise entwässerten Salze muss man genau bestimmen, in welcher Form Wasser und Salzanhydrid miteinander verbunden sind. Denn selbst bei gleichem procentischen Wassergehalt kann der untersuchte Körper, wie beim Magnesiumsulfat aus mehreren, wesentlich voneinander verschiedenen Salzen bestehen.

Jedenfalls verdienen die obigen Verhältnisse sowohl aus physikalischen als auch chemischen Gründen einer näheren Untersuchung, und ich hoffe, hierüber baldigst weiteres mittheilen zu können.

#### Zusatz.

Einige vorläufige mit dem Dilatometer angestellte Versuche über die Ausdehnung des Zinns beim Schmelzen, denen sich weitere über andere Metalle anschliessen sollen, scheinen in Uebereinstimmung mit den Resultaten von Roberts und abweichend von denen von Winkelmann und Niess zu ergeben, dass das flüssige Zinn bei der Schmelztemperatur ein grösseres Volumen besitzt als das feste bei derselben Temperatur.

Leipzig, August 1882.

II. Ueber die Molecularrefraction der geschwefelten Kohlensäureäther, nebst einigen Bemerkungen über Molecularrefractionen im Allgemeinen;  
von Eilhard Wiedemann.

Vor einer Reihe von Jahren<sup>1)</sup> habe ich die Brechungsexponenten des Kohlensäureäthers und seiner geschwefelten Substitutionsproducte für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bei 18,2° bestimmt. Die Dichten  $d$  waren für nahezu dieselbe Temperatur, 19°, von Salomon ermittelt worden. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Resultate.

		$d$	$n$		
			Li	Na	Tl
I	CO $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	0,975	1,3837	1,3858	1,3876
II	CO $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,0285	1,4479	1,4515	1,454
III	CO $\begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,085	1,5168	1,5237	1,5287
IV	CS $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,0325 ?	1,4563	1,4601	1,4632
V	CS $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,085	1,5304	1,5370	1,5431
VI	CS $\begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	1,152	1,6105	1,6210	—

Aus diesen Zahlen ergab sich ohne weiteres:

1. In allen Fällen steigt der Brechungsexponent, wenn an Stelle eines Atomes Sauerstoff ein Atom Schwefel tritt, und zwar um so mehr, je mehr Schwefel bereits in der Verbindung enthalten ist.

2. Dem entsprechend sind die Brechungsexponenten der Verbindungen, die CS als Radical enthalten, grösser, als die der analogen, CO als Radical enthaltenden Verbindungen.

3. Ebenso wächst der Brechungsexponent, wenn ausser dem Radical an Stelle des Sauerstoffes erst ein, und dann

1) E. Wiedemann, Journ. f. prakt. Chem. 6. p. 453. 1872.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVII.



noch ein zweites Atom Schwefel tritt, im letzten Falle mehr als im ersten.

4. Die isomeren Körper II und IV sowie III und V haben ganz verschiedene Brechungsexponenten, und zwar hat in beiden Fällen diejenige Verbindung den grösseren, welche den Schwefel im Radical enthält. Es zeigt dies, dass die Stellung des Schwefelatoms in einer ganz bestimmten Weise den Werth des Brechungsexponenten beeinflusst.

Da wir es hier mit Verbindungen mit einfach und zweifach an Kohlenstoff gebundenen Schwefel zu thun haben, so schien es mir nicht uninteressant, aus obigen Werthen die Atomrefractionen derselben zu berechnen.

Die folgende Tabelle enthält die aus den beobachteten Grössen ermittelten Constanten  $A$  und  $B$  in der Cauchy'schen Formel  $n = A + B/\lambda^2$ , wo  $n$  der Brechungsexponent,  $\lambda$  die Wellenlänge ist; ferner die Werthe  $(A-1)/d$  und  $(A^2-1)/(A^2+2) \cdot 1/d$ , wo  $d$  die Dichte ist, sowie die durch Multiplication mit dem Moleculargewicht  $M$  nach beiden Formeln berechneten Molecularrefractionen.

		$A$	$B \cdot 10^{10}$	$\frac{A-1}{d}$	$\frac{(A^2-1)}{(A^2+2)} \frac{1}{d}$	$M \frac{A-1}{d}$	$M \frac{(A^2-1)}{(A^2+2)} \frac{1}{d}$	
I	CO	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,3773	307	0,387	0,236	45,66	27,86
II	CO	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,4367	512	0,425	0,256	56,95	34,11
III	CO	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5001	937	0,461	0,271	69,15	40,57
IV	CS	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,4455	543	0,431	0,258	57,82	34,56
V	CS	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5083	1000	0,468	0,275	70,26	41,23
VI	CS	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5742	1596	0,498	0,286	82,73	47,56

Wir setzen nun zunächst die Atomrefractionen, wie sie sich aus den Werthen für  $(A-1)/d$  nach den früheren Untersuchungen ergeben für:

C'	H	O'	O''
4,86	1,29	2,71	3,29

wo die Indices ' und '' sich auf die einfache und doppelte Bindung an dasselbe Kohlenstoffatom beziehen.



Hieraus berechnet sich die Molecularrefraction von  $\text{CO OC}_2\text{H}_5$  zu 45,91, was mit dem gefundenen Werthe befriedigend übereinstimmt. Aus II und III berechnet sich durch Subtraction der bekannten Atomrefractionen diejenige von  $S'$  zu 13,67 und  $2S'$  zu 28,66, im Mittel ist also:

$$S' = 14,04.$$

Legt man diesen Werth zu Grunde, so liefert IV für  $S''$  15,20 V 16,31 und VI 17,45. Man erhält also sehr verschiedene Werthe, und zwar sind sie um so grösser, je grösser die Menge des vorhandenen Schwefels ist.

Betrachten wir dagegen die Grössen  $(A^2 - 1)/(A^2 + 2) \cdot 1/d$ , so ist, wenn wir mit Landolt setzen:

C	H	O	O"
2,43	1,02	1,56	2,29

für die Molecularrefraction von I 27,76, während der Versuch übereinstimmend 27,83 liefert. Für  $S'$  und  $2S'$  liefern II und III 7,90 und 15,93, im Mittel 7,94; mit Zugrundelegung dieses Werthes geben für  $S''$  IV 9,09, V 9,44 und 9,33.

Diese Werthe stimmen weit besser miteinander überein als die unter der Voraussetzung berechneten, dass  $(A - 1)/d$  die Molecularrefraction bestimme. Dies spricht dafür, dass die  $A^2$  enthaltende Formel stets zur Discussion zu benutzen ist.

Die Berechnungen nach beiden Formeln zeigen, dass, wie beim Sauerstoff und Kohlenstoff, so auch beim Schwefel eine grössere Atomrefraction dann eintritt, wenn die verschiedenen Affinitäten an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, als wenn sie zwischen verschiedenen Kohlenstoffatomen die Verbindung herstellen.

Frühere Beobachter hatten für  $S'$  den Werth 16, und zwar für die Linie A, gefunden.

Sämmtliche Betrachtungen bei der Berechnung der Atomrefraction setzen voraus, dass die einzelnen Atome in das Molecül mit stets gleich beschaffenen Aetherhüllen eintreten, da nur dann die Molecularrefraction sich als Summe der einzelnen Atomrefractionen darstellen kann, wie sich aus der Theorie von Lorenz und Lorentz ergibt. Da die doppelten Bindungen aber die Atomrefractionen verändern, so folgt daraus, dass mit denselben wesentliche Veränderungen in den Aether-

hüllen der Atome vor sich gehen. Sie bestehen wahrscheinlich, da der Brechungsexponent wächst, in einer Aufnahme von freiem Aether in die um die Atome gelagerten Aetherhüllen oder aus einem äquivalenten Vorgang. Die Atome selbst werden dann auseinander gerückt und die Molecüle nehmen einen grösseren Raum ein, wie dies auch das grössere Molecularvolumen der sogenannten ungesättigten Verbindungen gegenüber dem der gesättigten bestätigt. Sind aber die Atome weiter auseinander gerückt, so müssen sie auch leichter chemischen Einwirkungen, der Aufnahme neuer Atome, wie z. B. bei der Bildung von Bichloräthylen aus Chlor und Aethylen etc., zugänglich sein, worauf auch Brühl aufmerksam gemacht hat. Dass nur zwei solcher verschiedener Bindungsformen, charakterisirt durch zwei ihnen eigenthümliche Atomrefractionen, existiren, würde sich darauf zurückführen lassen, dass der Aether in nur zwei stabilen Anordnungen um die Atome sich lagern kann.

Aus diesen Thatsachen lassen sich Anhaltspunkte für die Theorie der Affinitäten gewinnen. Jedenfalls wäre eine weitere Untersuchung von Schwefelverbindungen etc. in diesem Sinne von Interesse.

### III. Zur Dispersion farblos durchsichtiger Medien; von A. Wüllner.

1. Bei der Bearbeitung der Dispersion des Lichts für die neue Auflage meiner Experimentalphysik auf Grundlage der Theorie der Dispersion des Hrn. Helmholtz hat sich eine empirische Erklärung dafür ergeben, weshalb die scheinbar von derjenigen der neueren Dispersionstheorie so abweichende Cauchy'sche Dispersionsformel, welche nur fallende Potenzen der Wellenlängen enthält, die Dispersion farblos durchsichtiger Mittel durchaus hinreichend darstellt. Da Einzelne in neuerer Zeit die Cauchy'schen Formeln ganz verwerfen zu müssen glauben, so scheint mir diese Beziehung hinreichendes Interesse zu bieten, um auch hier mitgetheilt zu werden.



Hr. Helmholtz<sup>1)</sup> leitet aus der Bewegungsgleichung des Aethers:

$$(1) \quad \mu \frac{d^2 \xi}{dt^2} = \alpha^2 \frac{d^2 \xi}{dx^2} + \beta^2 (x - \xi)$$

und derjenigen der mitschwingenden Atome:

$$(2) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = \beta^2 (\xi - x) - \alpha^2 x - \gamma^2 \frac{dx}{dt}$$

die Gleichungen ab:

$$(I) \quad \frac{1}{c^2} - \frac{k^2}{n^2} = \frac{\mu}{\alpha^2} - \frac{\beta^2}{\alpha^2 n^2} - \frac{\beta^4}{\alpha^2 n^2} \frac{mn^2 - \alpha^2 - \beta^2}{(mn^2 - \alpha^2 - \beta^2)^2 + \gamma^4 n^2},$$

$$(II) \quad \frac{2k}{cn} = - \frac{\beta^4 \gamma^2}{\alpha^2 n} \frac{1}{(mn^2 - \alpha^2 - \beta^2)^2 + \gamma^4 n^2}.$$

Hierin ist  $c$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit,  $k$  der Absorptionscoëfficient des Lichtes in dem brechenden Medium und  $n = 2\pi/T$ , wenn  $T$  die Schwingungsdauer des eindringenden Lichtes ist. Die Bewegungsgleichung des Aethers im freien Raume erhalten wir, wenn wir in Gleichung (1)  $\beta = 0$  setzen, woraus folgt, dass:

$$\sqrt{\frac{\alpha^2}{\mu}} = \zeta$$

die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im freien Raume ist.

Gleichung (I) und (II) können wir hiernach in folgender Weise umformen:

$$\frac{\zeta^2}{c^2} - \frac{k^2 \zeta^2 T^2}{4\pi^2} - 1 = - \frac{\beta^2 \zeta^2 T^2}{\alpha^2 4\pi^2} - \frac{\beta^4 \zeta^2 T^2}{\alpha^2 4\pi^2 m} \left( \frac{4\pi^2}{T^2} - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{m} \right)^2 + \frac{\gamma^4}{m^2} \frac{4\pi^2}{T^2}.$$

Nach Gleichung (2) können wir schreiben:

$$\frac{\alpha^2 + \beta^2}{m} = \frac{4\pi^2}{T_m^2},$$

wenn wir mit  $T_m$  die Schwingungsdauer der mitschwingenden Atome bezeichnen, im Falle dieselben sich ohne Reibung bewegen. Setzen wir weiter:

$$\zeta T = \lambda, \quad \zeta T_m = \lambda_m,$$

$$\frac{k^2 \lambda^2}{4\pi^2} = \kappa^2, \quad \frac{\gamma^4 \lambda_m^2}{4\pi^2 m} = \delta^2,$$

1) Helmholtz, Pogg. Ann. 154. p. 582. 1874.



so wird:

$$\frac{\zeta^2}{c^2} - x^2 - 1 = - \frac{\beta^2}{\alpha^2 4 \pi^2} \lambda^2 - \frac{\beta^4 \lambda_m^2}{\alpha^2 (2\pi)^4 \zeta^2 m} \frac{\lambda^4 (\lambda_m^2 - \lambda^2)}{(\lambda_m^2 - \lambda^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}$$

und 
$$2 \frac{\zeta}{c} x = - \frac{\beta^4 \lambda_m^2}{\alpha^2 (2\pi)^4 \zeta^2 m} \frac{\delta \lambda^3}{(\lambda_m^2 - \lambda^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}.$$

Hierin ist  $\zeta/c = \nu$  der Brechungsexponent des Mediums, in welchem das Licht sich ausbreitet. Beachten wir, dass die Brechungsexponenten aller durchsichtigen Medien grösser als Eins sind, was nach den Gleichungen nur möglich ist, wenn  $\lambda_m < \lambda$ , und setzen schliesslich:

$$\frac{\beta^2}{\alpha^2 4 \pi^2} = P, \quad \frac{\beta^4 \lambda_m^2}{\alpha^2 (2\pi)^4 \zeta^2 m} = Q,$$

so schreiben sich die Gleichungen (I) und (II):

$$(I_a) \quad \nu^2 - x^2 - 1 = - P \lambda^2 + Q \frac{\lambda^4 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + \delta^2 \lambda^2},$$

$$(II_a) \quad 2 \nu x = - Q \frac{\delta \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}.$$

In diesen Ausdrücken sind  $P$ ,  $Q$ ,  $\lambda_m$ ,  $\delta$  Constante, welche nur von der Beschaffenheit des brechenden Mediums abhängig sind.

Die dargelegten Ausdrücke setzen voraus, dass das brechende Medium nur eine Art schwingender Atome besitzt. Sind mehrere Arten schwingender Atome in demselben vorhanden, so treten an die Stelle jedes Gliedes der rechten Seite beider Gleichungen so viel Glieder mit den betreffenden Constanten  $P$ ,  $Q$ ,  $\lambda_m$ ,  $\delta$ , als verschiedene Arten von Atomen vorhanden sind.

2. Für farblos durchsichtige Medien ist der Absorptionscoefficient  $\kappa = k(\lambda/2\pi)$  für alle sichtbaren Wellenlängen jedenfalls so klein, dass man  $\kappa^2$  und damit auch  $\delta^2$  gleich Null setzen darf; damit wird die Gleichung für die Brechungsexponenten solcher Medien, im Falle man in ihnen nur eine Art mitschwingender Atome annehmen darf:

$$\nu^2 - 1 = - P \lambda^2 + Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

eine Gleichung, welche drei von der Natur des brechenden Mediums abhängige Constanten enthält.

Zur Prüfung, inwieweit diese Gleichung die Dispersion darstellt, hat man demnach aus drei gemessenen Brechungsexponenten  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  für drei bekannte Wellenlängen  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  die Constanten zu bestimmen.

Setzt man:

$$\frac{\nu_1^2 - 1}{\lambda_1^2} = r, \quad \frac{\nu_2^2 - 1}{\lambda_2^2} = s, \quad \frac{\nu_3^2 - 1}{\lambda_3^2} = t,$$

so erhält man leicht zur Bestimmung der Constanten folgende Gleichungen:

$$\lambda_m^2 = \frac{r\lambda_1^2(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) - s\lambda_2^2(\lambda_1^2 - \lambda_3^2) + t\lambda_3^2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)}{r(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) - s(\lambda_1^2 - \lambda_3^2) + t(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)},$$

$$P = \frac{st\lambda_1^2(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) - r\lambda_2^2(\lambda_1^2 - \lambda_3^2) + rs\lambda_3^2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)}{r\lambda_1^2(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) - s\lambda_2^2(\lambda_1^2 - \lambda_3^2) + t\lambda_3^2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)}.$$

Der Werth von  $Q$  bestimmt sich am bequemsten nach Berechnung von  $P$  und  $\lambda_m$  aus der ursprünglichen Gleichung.

Die Helmholtz'sche Gleichung in dieser Form stellt die Brechungsexponenten der farblos durchsichtigen Körper innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, welche die berechneten Brechungsexponenten infolge der Unsicherheit in den Werthen der Wellenlängen und der unvermeidlichen Ungenauigkeiten in den gemessenen Brechungsexponenten haben, ganz vollständig dar. Ich habe sie unter anderen an Mascart's Messungen der Brechungsexponenten des Kalkspaths, des Flintglases von Rosette, Verdet's Messungen der Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs, van der Willigen's Messungen derjenigen des Wassers geprüft.

Bei diesen Prüfungen und bei der Berechnung der Constanten noch für mehrere andere Substanzen stellte sich die interessante Beziehung heraus, dass die beiden Constanten  $P$  und  $Q$  stets einander sehr nahe gleich waren, wie folgende Zusammenstellung für acht Substanzen, deren Brechungsexponenten und Dispersion eine sehr verschiedene ist, zeigen mag. Die Einheit von  $\lambda$  sind die Zehntausendstelmmillimeter.

1. Wasser bei 19,5° C.

$$\nu_B = 1,33048 \quad P = 0,865895$$

$$\nu_H = 1,34350 \quad Q = 0,865767 \quad Q - P = -128$$

$$\lambda_m^2 = 0,87979$$

## 2. Alkohol bei 0° C.

$$\begin{aligned} r_C &= 1,368\ 48 & P &= 0,873\ 066 \\ r_G &= 1,378\ 16 & Q &= 0,873\ 068 & Q - P &= 2 \\ \lambda_m^2 &= 0,976\ 72. \end{aligned}$$

## 3. Glycerin bei 0° C.

$$\begin{aligned} r_C &= 1,463\ 65 & P &= 1,151\ 797 \\ r_G &= 1,475\ 73 & Q &= 1,151\ 771 & Q - P &= -\ 26 \\ \lambda_m^2 &= 0,970\ 38. \end{aligned}$$

## 4. Chlorzink concentrirt bei 0° C.

$$\begin{aligned} r_C &= 1,509\ 26 & P &= 0,898\ 332 \\ r_G &= 1,528\ 17 & Q &= 0,898\ 295 & Q - P &= -\ 37 \\ \lambda_m^2 &= 1,378\ 60. \end{aligned}$$

## 5. Schwefelkohlenstoff bei 24,8° C.

$$\begin{aligned} r_H &= 1,611\ 4 & P &= 0,423\ 802 \\ r_H &= 1,695\ 6 & Q &= 0,424\ 350 & Q - P &= 548 \\ \lambda_m^2 &= 3,434\ 92. \end{aligned}$$

## 6. Flintglas von Rosette.

$$\begin{aligned} r_B &= 1,612\ 68 & P &= 0,883\ 821 \\ r_H &= 1,652\ 68 & Q &= 0,883\ 911 & Q - P &= 91 \\ \lambda_m^2 &= 1,739\ 5. \end{aligned}$$

## 7. Kalkspath.

$$\begin{aligned} r_B &= 1,659\ 26 & P &= 1,329\ 018 \\ r_R &= 1,711\ 55 & Q &= 1,329\ 010 & Q - P &= -\ 8 \\ \lambda_m^2 &= 1,268\ 6. \end{aligned}$$

## 8. Flintglas von Merz.

$$\begin{aligned} r_C &= 1,745\ 544 & P &= 0,761\ 897 \\ r_G &= 1,791\ 600 & Q &= 0,762\ 374 & Q - P &= 477 \\ \lambda_m^2 &= 2,503\ 6. \end{aligned}$$

Für mehrere der angeführten Substanzen sind  $P$  und  $Q$  in der That so nahe gleich, dass man einfach  $P = Q$  setzen darf, wodurch die Helmholtz'sche Gleichung wird:

$$v^2 - 1 = Q\lambda^2 \left( \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} - 1 \right) = Q \frac{\lambda_m^2}{1 - \left( \frac{\lambda_m}{\lambda} \right)^2},$$

eine Form, welche auch Hr. Lommel<sup>1)</sup> als Näherungsgleichung abgeleitet hat. Wie Hr. Lommel zeigt, wird die Reihe der Brechungsexponenten selbst für das Flintglas von Rosette bis auf 25 Einheiten der fünften Decimale dargestellt, ein Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung,

1) Lommel, Wied. Ann. 3. p. 339. 1878.



der durch die Unsicherheit in den Werthen der Wellenlängen und der gemessenen Brechungsexponenten sehr wohl möglich ist. In einer späteren Mittheilung<sup>1)</sup> hat Hr. Lommel die zweiconstantige Formel an einer Anzahl Substanzen geprüft und die Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs bis auf neun Einheiten der vierten Decimale mit derselben darstellen können, trotzdem von den oben angeführten Substanzen der Schwefelkohlenstoff den grössten Unterschied zwischen  $P$  und  $Q$  zeigt.

3. Es lag die Vermuthung nahe, dass diese empirische Beziehung, die nahe Gleichheit der Werthe von  $P$  und  $Q$ , die farblos durchsichtigen Substanzen charakterisire, dass bei den gefärbten Substanzen, bei denen die Absorption also im sichtbaren Theile des Spectrums sich zeigt, die Formel drei oder selbst mehrere Constanten zur Darstellung der Brechungsexponenten verlange. Die normal dispergirenden gefärbten Substanzen sind noch wenig genauer untersucht; ich beabsichtige, eine Anzahl von solchen Lösungen durchmessen zu lassen. Einige Messungen von solchen einseitig absorbirenden Flüssigkeiten liegen aber in der Doctor dissertation des Hrn. Dr. Sieben vor. Derselbe hat eine erhebliche Anzahl Brechungsexponenten für eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, welche das rothe Ende des Spectrums absorbirt, und für eine Lösung von Alizarin in Alkohol gemessen, welche das violette Ende des Spectrums absorbirt. Ich habe für beide die Constanten der Helmholtz'schen Gleichung berechnet; bei beiden ergab sich aber wieder so nahe  $P = Q$ , dass auch für diese die zwei Constanten enthaltende Formel zur Darstellung der Brechungsexponenten ausreicht.

Für die Lösung von Alizarin in Alkohol ergaben sich aus den Brechungsexponenten und Wellenlängen von:

$H_\alpha$	der Thalliumlinie	$H_\beta$
$\nu_1 = 1,35980$	$\nu_2 = 1,36374$	$\nu_3 = 1,36623$
$\lambda_1 = 6,567$	$\lambda_2 = 5,350$	$\lambda_3 = 4,862$

1) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 628. 1880.

folgende Constanten, neben welche ich die oben bestimmten des Alkohols setze:

	Alizarinlösung	Alkohol
$P$	$0,817\ 550$	$0,873\ 066$
$Q$	$0,817\ 534$	$0,873\ 068$
$\lambda_m^2$	$1,014\ 97$	$0,976\ 72$
$\lambda_m$	$1,007\ 48$	$0,988\ 32$

Man findet also hier, entsprechend dem Vorrücken der Absorption gegen das sichtbare violette Ende des Spectrums, eine Vergrößerung des  $\lambda_m$ . Aber ebenso ergibt sich für die das rothe Ende des Spectrums absorbirende Lösung des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks eine, und zwar erhebliche Vergrößerung von  $\lambda_m$ . Für diese Lösung ergaben sich aus:

$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$
$\nu_1 = 1,35276$	$\nu_2 = 1,35902$	$\nu_3 = 1,36282$
$\lambda_1 = 6,567$	$\lambda_2 = 4,862$	$\lambda_3 = 4,343$

folgende Constanten, neben welche die des Wassers gesetzt sind.

	Lösung	Wasser
$P$	$0,723\ 804$	$0,865\ 895$
$Q$	$0,723\ 880$	$0,865\ 767$
$\lambda_m^2$	$1,112\ 65$	$0,879\ 79$
$\lambda_m$	$1,054\ 84$	$0,937\ 97$

Um zu zeigen, wie genau mit diesen Constanten sich die beobachteten Brechungsexponenten darstellen lassen, stelle ich in folgendem Rechnung und Beobachtung und die zu den Rechnungen benutzten Wellenlängen zusammen.

	$\lambda$	$n$		$\Delta$
		beob.	ber.	
$H_\alpha$	6,567	1,35276	1,35276	0
Na	5,893	1,35460	1,35454	- 6
Ca	5,534	1,35575	1,35594	+19
Tl	5,350	1,35655	1,35654	- 1
Ba $_\beta$	4,899	1,35896	1,35880	-16
H $_\beta$	4,862	1,35902	1,35902	0
Sr $_\beta$	4,607	1,36068	1,36073	+ 5
H $_\gamma$	4,343	1,36282	1,36282	0
Rb $_\beta$	4,202	1,36404	1,36416	+12
K $_\beta$	4,040	1,36561	1,36586	+25

Der grösste Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung sind 2,5 Einheiten der vierten Decimale. Man kann demnach auch die Brechungsexponenten dieser Lösungen durch die Lommel'sche Näherungsformel mit zwei Constanten, also auch durch eine Reihe mit nur fallenden Potenzen der Wellenlängen darstellen.

Münster (Westfalen), 6. Sept. 1882.

**IV. Einige Bemerkungen zu den Mittheilungen  
der Herren Hasselberg<sup>1)</sup> und Goldstein<sup>2)</sup>;  
von A. Wüllner.**

L. Hr. Hasselberg weist zunächst mit Rücksicht auf meine Notiz in diesen Annalen<sup>3)</sup>, in der ich das früher<sup>4)</sup> in Wasserstoffröhren erhaltene und für ein Spectrum des Wasserstoffs gehaltene Spectrum als ein von verdampftem Glase herrührendes Spectrum erklärt habe, auf eine vor kurzem von ihm veröffentlichte Arbeit hin, in welcher er schon zu demselben Resultate gelangt sei. Ich bemerke dazu, dass mir die Arbeit des Hrn. Hasselberg nicht bekannt ist, da mir die Bulletins de l'Acad. de St. Pétersb. bisher nicht zugänglich sind. Ich würde mich sonst auf Grund der in meiner Notiz mitgetheilten Beobachtungen darauf beschränkt haben, einfach mein Einverständniss mit Hrn. Hasselberg in diesem Punkte auszusprechen. Betreffend der von Hrn. Hasselberg erwähnten Discussion zwischen Ångström und mir muss ich indess hervorheben, dass Ångström behauptete, die Gase seien unrein in die Spectralröhren geführt; davon, dass das Spectrum von verdampfendem Glase herrühren könne, war damals nicht die Rede.

Hr. Hasselberg wendet sich dann gegen eine vermeint-

1) Hasselberg, Wied. Ann. 15. p. 45. 1882.

2) Goldstein, Wied. Ann. 15. p. 280. 1882.

3) Wüllner, Wied. Ann. 14. p. 355. 1881.

4) Wüllner, Pogg. Ann. 135. p. 497. 1868.



liche Behauptung von mir, dass dieses Spectrum nur in Wasserstoffröhren vorkommen könne. Ich habe das nirgendwo behauptet; die von mir ausgesprochene Vermuthung, dass nur in Wasserstoffröhren die Temperatur hoch genug werde, um das Glas zum Verdampfen zu bringen, hatte ihren Grund nur darin, dass ich bei Anwendung derselben Röhren und bei der gleichen Behandlungsweise derselben das fragliche Spectrum immer nur bei Wasserstofffüllung gefunden hatte, nie bei Füllung mit einem anderen Gase. Sobald dasselbe Spectrum auch bei Füllung mit anderen Gasen beobachtet ist, wird diese Vermuthung natürlich hinfällig.

Dagegen kann ich der Behauptung des Hrn. Hasselberg, dass das früher von mir dem Sauerstoff<sup>1)</sup> später der Kohle<sup>2)</sup> zugeschriebene Linienspectrum, wie schon früher Ångström vermuthet habe, das des Chlors sei, nicht beipflichten. Das Spectrum erhielt ich zuerst mit Sauerstofffüllung in denselben Röhren, welche mit Wasserstofffüllung das oben erwähnte Spectrum lieferten; es entstand, wenn eine Funkenentladung durch die Röhre gesandt wurde, sobald dieselbe die später als der Kohle angehörig erkannten Cannelirungen zeigten. Die Cannelirungen zerrissen, und an Stelle derselben trat das Linienspectrum auf. Das Spectrum zeigte sich in allen kohlehaltigen Gasen, und wo ich es beobachtet habe, war die Anwesenheit der Kohle durch das Bandenspectrum derselben nachzuweisen. Ich glaube daher, bisher noch zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass diese Linien irrthümlich dem Chlor zugeschrieben werden, dass sie in Wirklichkeit der Kohle angehören. Ich behalte mir indess vor, durch neue Versuche die Frage noch weiter aufzuklären.

II. Hr. Goldstein kommt in seiner Mittheilung über das Bandenspectrum der Luft auf meine Arbeit über die allmähliche Ueberführung des Bandenspectrums des Stickstoffs in ein Linienspectrum zurück und beschwert sich zunächst, dass ich eine Arbeit von ihm aus dem Jahre 1876 nicht erwähnt habe. Dem gegenüber kann ich nur bemerken,

1) Wüllner, Pogg. Ann. **135**, p. 497. 1868.

2) Wüllner, Pogg. Ann. **144**, p. 481. 1871.

dass ich in den Arbeiten des Hrn. Goldstein weder eine Anregung zu jener Untersuchung, noch eine Beziehung zu der dort behandelten Frage gefunden habe; auf die Variabilität der Spectra brauchte ich doch wohl nicht durch die kurze Bemerkung über das Spectrum des negativen Lichtes und die Ueberführung des Spectrums des positiven Lichtes in dasselbe aufmerksam gemacht zu werden, da ich seit meinen ersten Spectralarbeiten, und längere Zeit gegen manche Widersprüche, dafür eingetreten bin, ehe die Thatsache der Variabilität allgemein anerkannt wurde.

Am Schlusse seiner Mittheilung wendet sich Hr. Goldstein gegen meine Arbeit selbst, bemängelt die von mir angewandten engen Röhren und bemerkt:

„Der Erfolg seiner Wahl war dann eben der, dass er die Veränderungen des positiven Spectrums unter dem Einflusse variirender Gasdichte überhaupt nicht beobachtete, sondern, dass ehe die hier beschriebenen Aenderungen des Bandenspectrums bemerkbar werden konnten, die intensiven Entladungen einsetzten, welche das Bandenspectrum zerstörten und dafür das Linienspectrum hervortreten liessen.“

— — — „Jene Versuche beweisen in Betreff des von Hrn. Wüllner von neuem daraus erschlossenen Einflusses der Schichtdicke auf das Spectrum durchaus nichts, sie zeigen nur die lange bekannte Thatsache, dass ein Gas, welches ein Bandenspectrum liefern kann, bei erheblicher Vermehrung der auf einmal übergelassenen Electricitätsmenge statt dessen ein Linienspectrum aufweist. Von der Existenz der intensiven Momentanentladungen bei Anwendung so enger Röhren wird derjenige, der diese Versuche von neuem ausführt, sich, sei es durch den Anblick der Entladungen in den weiten Theilen der Gefässe, sei es unter Anwendung des Drehspiegels, leicht überzeugen können.“

Aus dieser Aeusserung des Hrn. Dr. Goldstein muss man in der That zu der Vermuthung kommen, dass er meine Arbeit gar nicht gelesen hat. Denn zunächst habe ich in meiner Abhandlung § 12 auch die Veränderungen in einem Rohre, dessen capillarer Theil einen Durchmesser von etwa 2 mm hatte, beobachtet und gezeigt, dass sie qualitativ ganz



mit den in den engen Röhren beobachteten übereinstimmten, dass sie nur nicht bis zur Entwicklung der scharfen Maxima der Linien vorschritten. Dann aber besteht meine ganze Arbeit in dem Nachweis, dass der Uebergang aus der einen Form des Spectrums in die andere ein ganz stetiger und allmählicher ist, dass die Linien des von mir beschriebenen Linienspectrums eben die Reste des Bandenspectrums sind, dass von einer Zerstörung des Bandenspectrums und einem Hervortreten des Linienspectrums dafür gar nicht die Rede sein kann. Mit Ausnahme der auch von Hrn. Goldstein erwähnten beiden Linien im Gelb, Wellenlängen 568,4 und 567,6, die sich an Helligkeit wachsend auf dunklem Grunde allmählich entwickelten, bildeten sich an den Stellen der übrigen Linien allmählich Maxima im Bandenspectrum aus; diese Maxima traten nur deshalb schliesslich als Linien auf, weil bei wachsender Verdünnung die zwischen ihnen liegenden Theile des Bandenspectrums rascher an Helligkeit abnahmen.

Ich habe das auch mit einer jedes Missverständniss ausschliessenden Deutlichkeit ausgedrückt; ich weise z. B. auf § 11 meiner Abhandlung hin, wo ich gesagt habe: „Eben weil der Uebergang von dem vollausgebildeten Bandenspectrum zu dem Linienspectrum ein so allmählicher ist, erscheint es auch überflüssig, anzugeben, zwischen welchen Linien das Gesichtsfeld noch hell, zwischen welchen es ganz dunkel ist. Denn es hängt das wesentlich davon ab, bis zu welcher Verdünnung man vorgeschritten ist, und weiter auch von der Weite der angewandten Röhre. Die Linien bilden sich um so eher, das heisst bei um so grösserer Dichte, je enger die Röhre ist. Bei dem kleinsten Querschnitte war deshalb noch mehr neben den Linien zu sehen, als bei grösseren Querschnitten.“

Vergleichen wir nun die „hier beschriebenen Aenderungen des Bandenspectrums“, die ich angeblich nicht beobachten konnte, mit meiner Beschreibung, so entsprechen sich dieselben sehr genau; die Aenderung des Randes der von Hrn. Goldstein als fünfte bezeichneten Cannelirung entspricht ganz der von mir beschriebenen Aenderung des



Randes der grünen Cannelirung, Wellenlänge 507,1; und die Aenderung der von Hrn. Goldstein als violettes Hauptmaximum bezeichneten Cannelirung so genau der von mir beschriebenen Aenderung des Beginnes der von der Wellenlänge 465 bis 453 reichenden Cannelirung, dass lediglich aus diesen Beschreibungen geschlossen werden kann, dass es sich hier um dieselbe Stelle des Spectrums handelt. Ich setze die beiden Beschreibungen neben einander her:

## Wüllner.

Bei abnehmender Gasdichte zerfällt die breite, das Feld beginnende Linie in eine Doppellinie, respective es entwickelt sich, unter Verdunkelung der Linie, vor derselben bei  $65^{\circ} 52' 46''$ , also etwa eine Minute nach der weniger brechbaren Seite verschoben, eine helle Linie. Die breite, die Cannelirung beginnende Linie nimmt dann zunächst an Helligkeit ab, sodass sie nur wenig heller ist, als das Feld, dessen Beginn sie bildet; schliesslich verschwindet sie fast vollständig und lässt nur als Rest eine schwache, feine Linie bei  $65^{\circ} 52' 56''$ , wenn die Dichtigkeit des Gases hinreichend vermindert ist.

## Goldstein.

Wird nun aber weiter evacuirt, so erhebt sich aus dem zarten Nebel vor dem Rande der Cannelirung ein mehr und mehr an Helligkeit zunehmender schmaler Streif, dessen Lage genau dem Rande der Kathodencannelirung entspricht; während die Helligkeit dieses Streifens wächst, nimmt der frühere Rand der Cannelirung an Lichtstärke ab, und das Gefälle der Helligkeit gestaltet sich so, dass schliesslich der neue Streif als Beginn der Cannelirung, der frühere Rand aber als Anfang des Cannelirungsfeldes erscheint. —

Ich habe, weil ich engere Röhren benutzte, die Aenderungen des Spectrums nur erheblich weiter und detaillirter verfolgen können, als Hr. Dr. Goldstein; in meiner Abhandlung § 11 sind die sämmtlichen so allmählich auftretenden Maxima angeführt zwischen den Wellenlängen 568,4 und 451,6, und angegeben, wie weit sie den Maximis in dem vollausgebildeten Bandenspectrum entsprechen, wie weit nicht.

Ich weiss nicht, ob Hr. Dr. Goldstein mit seiner Schlussbemerkung sagen will, dass er meine Versuche von neuem wiederholt und zu einem dem meinigen gerade entgegengesetzten Resultate gelangt sei. Ich habe § 13 meiner Abhandlung ausdrücklich erwähnt, dass die ganze Erscheinung ohne Funkenentladung verlaufen sei; ich habe es nach meinen früheren Arbeiten nicht für nöthig gehalten, hervorzuheben, dass sich diese Aussage sowohl auf den Anblick der Entladung in den Theilen der Gefässe als auch unter Anwendung des Drehspiegels stützte. Ich habe die Versuche seitdem und noch kürzlich öfter wiederholt, und gerade wegen der interessanten allmählich eintretenden Verschiebung der Maxima anderen gezeigt. Jeder Versuch lieferte eine neue Bestätigung, dass die ganze Erscheinung ohne Eintritt der Funkenentladung verläuft. In dem von der Pumpe entfernten weiten Theile der Röhre ist noch die von mir im Jubelbande der Annalen beschriebene Schichtung vorhanden, wenn der enge Theil der Röhren nur wenig mehr als die das Linienspectrum darstellenden Maxima zeigt, und der rotirende Spiegel giebt stets das in die Breite gezogene Bild des positiven Büschellichtes, ohne irgend eine Funkenentladung, sowohl in dem weiten als engen Theile der Röhre.

Im § 13 meiner Abhandlung habe ich das von mir gemessene Funkspectrum mit den Messungen Thaléns zusammengestellt und gezeigt, dass von den von mir gemessenen 45 Linien, 19 Linien mit den durch allmähliche Verschiebung entstandenen Maximis übereinstimmen, während ich 52 solcher Maxima messend bestimmt habe. Es gehört in der That darnach eine grosse Phantasie dazu, das aus den Maximis des Bandenspectrums entstandene Linienspectrum mit dem schon lange bekannten Linienspectrum des Funkens zu identificiren.

Münster (Westfalen), 4. Sept. 1882.



V. *Ueber galvanische Elemente, welche angeblich nur aus Grundstoffen bestehen, und den electromotorischen Nutzeffect chemischer Processe; von Ferdinand Braun.*<sup>1)</sup>

Der folgende Aufsatz zerfällt in zwei Theile. Der erste, umfangreichere, bezieht sich auf die Anschauungen, welche Hr. F. Exner als eine neue chemische Theorie der Electricitätserregung ausgesprochen, und auf Versuche, welche Hr. Exner als Beweise für seine Auffassung veröffentlicht hat. Da die Arbeiten des Hrn. Exner die Aufmerksamkeit der Physiker in hohem Grade auf sich gezogen haben, so glaubte ich, auf dieselben etwas näher eingehen zu müssen. Ich bitte, damit die Ausführlichkeit dieses vielfach polemischen Theiles entschuldigen zu wollen. — Der zweite, kürzere Theil des Aufsatzes enthält allgemeinere Resultate.

Als „galvanische Elemente, welche nur aus Grundstoffen bestehen“, hat Hr. Exner<sup>2)</sup> Combinationen bezeichnet, welche aus zwei Metallen, z. B. Zink und Platin, die in Brom oder Jod eintauchen, zusammengesetzt sind. Diese geben am Electrometer ohne condensatorische Vorrichtung eine Potentialdifferenz und würden daher in einem geschlossenen Leiterkreise einen galvanischen Strom verursachen. Hr. Exner sieht die Ursache und das Aequivalent desselben in einem directen chemischen Angriff. Nach seiner Auffassung soll „überall dort, wo eine chemische Wechselwirkung zweier Substanzen unter Verlust an potentieller Energie stattfindet, auch Electricität entstehen; ob diese Substanzen nun Grundstoffe sind oder nicht, das ist gleichgültig, wenn sie nur überhaupt die Electricität zu leiten im Stande sind, und man für eine dauernde Ableitung der entwickelten Elec-

1) Diese Arbeit schliesst sich an meine beiden Aufsätze „Ueber die Electricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe“ (Wied. Ann. 5. p. 182. 1878 und 16. p. 561. 1882) an. Sie bildet die zweite der dort angezeigten experimentellen Untersuchungen.

2) Exner, Wien. Ber. 84. II. Abtheil. Juliheft 1881. — Wied. Ann. 15. p. 412 bis 440. 1882. Ich citire nach diesem letzteren Abdruck.



tricitätsmengen sorgt, so bilden sie ein galvanisches Element<sup>1)</sup> Er schliesst aus seinen Versuchen: „Betrachtet man so die verschiedenen Combinationen, welche Electricität zu liefern im Stande sind, so findet man, dass es ganz gleichgültig ist, ob dieselben Leiter erster oder zweiter Classe, ob sie Grundstoffe oder Electrolyte enthalten, sondern dass es nur darauf ankommt, ob die zu einem Kreise combinirten Stoffe aufeinander chemisch wirken oder nicht. Es ist gegenwärtig kein Fall bekannt von chemischer Action ohne Electricitätsentwicklung und ebensowenig einer von Electricitätsentwicklung ohne chemische Action“<sup>2)</sup>

Nun ist von vornherein klar, dass die Folgerungen des Hrn. Exner mindestens nicht bewiesen sind, sondern auf einem Cirkelschluss beruhen. Denn in demselben Moment, wo chemische Action eintritt, hört die Combination auf, nur aus Grundstoffen zu bestehen; und wenn Hr. Exner verlangt, dass man seinen Schlüssen zustimmt, so hätte ihm obgelegen, den Beweis zu führen, dass die entstandenen Verbindungen keine electrolytischen Leiter sind. In der That weiss man: 1) Es gibt feste Körper (z. B. Schwefelsilber), welche electrolytisch leiten; diese geben beim Anlegen zweier verschiedener Metalle von gleicher Temperatur einen galvanischen Strom.<sup>3)</sup> 2) Es gibt andere feste Körper (z. B. Schwefeleisen, Schwefelblei etc.), welche zwar binär zusammengesetzt sind, aber trotzdem ohne Electrolyse leiten. Diese geben beim Anlegen verschiedener Metalle keinen Strom.<sup>4)</sup> Wenn eine solche Verbindung bei einer Temperatur, bei welcher sie metallisch leitet, in einem Leiterkreise durch directe chemische Action erst entstände, so würde man, entgegen Hrn. Exner, schliessen — und, wie ich im Folgenden aus analogen Beobachtungen nachweisen werde, mit Recht schliessen —, dass trotz chemischen Angriffs kein Strom entstehen könnte. 3) Man weiss, dass eine, man kann fast sagen, unbeschränkt grosse Anzahl von Combinationen existirt

1) l. c. p. 413.      2) l. c. p. 423.

3) Hittorff, Pogg. Ann. 84, p. 1–28. 1851.

4) Vgl. Braun, Wied. Ann. 4, p. 479. 1878.

(z. B. Daniell mit Zink- und Kupfervitriol), welche am Electrometer Potentialdifferenz ergeben, ohne dass im stromlosen Element chemische Action stattfindet. Die nothwendige Bedingung dafür, dass eine Combination von Stoffen einen Strom erzeugen kann, besteht darin, dass umgekehrt ein Strom im Element electrolytische Action ausübt. Nicht etwa auf Processe, die auch an den nicht zu einem Element combinirten Metallen stattfinden, kommt es an, sondern nur auf diejenigen, die mit dem Stromdurchgang wie Ursache und Wirkung verknüpft sind; so lehren uns wenigstens alle unsere seitherigen, zahlreichen und wohlbegründeten Erfahrungen. In der That, wenn die directe chemische Action (so nenne ich unmittelbare chemische Wechselwirkung, welche die Folge der sog. Affinität ist), wie Hr. Exner es will, die Ursache der von ihm beobachteten electromotorischen Kräfte wäre, so sieht man nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie gar keinen Grund ein, warum die electromotorischen Kräfte proportional sein sollen den auf das electrochemische Aequivalent bezogenen Verbindungswärmen. Zu einem derartigen Schluss kann nur eine Deduction führen, welche das Faraday'sche Gesetz benutzt, und im vorliegenden Falle z. B. müsste der Beweis geführt sein, dass ein galvanischer Strom, welcher reines Brom durchfließt, an einer Metallelektrode für die durchgegangene electrochemische Electricitätsmenge Eins auch die Bildung von einem electrochemischen Aequivalent Substanz herbeiführte. Von einem solchen Gesetze wissen wir nichts; man darf sogar dreist behaupten, es existirt nicht.

Trotz dieser vielen längst bekannten, unbestrittenen Thatsachen, welche gegen Hrn. Exner's Auffassung sprechen, hält er es für unnöthig, die aus ihnen folgenden, nahegelegenen Einwände gegen seine Schlussfolgerungen zu widerlegen. Im Gegentheil: 1) Bei einer Anzahl Combinationen findet er keine constanten Werthe für die electromotorische Kraft und schiebt die Schuld, ohne jeglichen Beweis, darauf, dass der chemische Angriff durch einen Ueberzug der Metalle gehindert werde und damit die directe chemische Action, d. h. nach Hrn. Exner die Electricitätsentwicklung, auf-



höre. Bei anderen dagegen, welche constante electromotorische Kräfte geben, hält er es für möglich, dass die sich bildende Bromverbindung vom Brom aufgelöst wird. Dann hätte man 2) doch billiger Weise fragen müssen, ob man mit den von Thomsen bestimmten Verbindungswärmen ohne weiteres rechnen darf, und ob nicht vielleicht auch noch eine Lösungswärme zu berücksichtigen sei. Diese Frage stellt Hr. Exner überhaupt nicht. 3) Dagegen arbeitet Hr. Exner mit Brom, über welches er sich folgendermassen äussert: „Das Brom war sogenanntes ‚chemisch reines‘, wie es zu quantitativen Analysen verwendet wird; nun ist aber wirklich reines Brom bekanntlich nur sehr schwierig darzustellen (nach Stas), und das sogenannte reine überhaupt nicht mehr vollkommen von beigemischtem Chlor zu befreien. Es enthielt deshalb das verwendete Brom jedenfalls noch Spuren freien Chlors, die sich aber, wie die Versuche zeigen werden, in keiner Weise bemerkbar machten“. Inwiefern die Versuche dies zeigen, habe ich in keiner Weise bemerken können. Denn das Einzige, was ich mir denken könnte, dass nämlich die Uebereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Zahlen auch umgekehrt den Beweis für die Reinheit des Broms liefern sollte, kann doch Hr. Exner nicht angenommen haben. Indessen finde ich nichts Näheres mitgetheilt.

Der Hauptschluss des Hrn. Exner, dass eine Combination electromotorisch wirksame sein könne auch ohne Electrolyten, ist nach dem oben Gesagten <sup>1)</sup> illusorisch, jedenfalls nicht bewiesen. Eine Wiederholung seiner Versuche von diesem Gesichtspunkte aus würde daher nicht der Mühe lohnen. Dagegen interessirten mich die Messungen des Hrn. Exner, und zwar aus einem anderen Grunde. Den Thatfachen, welche ich in einem früheren Aufsätze angeführt habe, konnte ich in keiner anderen Weise gerecht werden, als durch die Annahme, dass stets nur ein Bruchtheil der

1) Ich erhebe nicht im mindesten den Anspruch, in dem Obigen etwas gesagt zu haben, was nicht vielleicht sämtliche Leser von Hrn. Exner's Arbeit gleichfalls gegen dieselbe eingewendet haben. Nur Hrn. Exner gegenüber schien mir diese Zusammenstellung geboten.



Verbindungswärme in Stromenergie übergehe. Fasst man aber die Exner'schen Combinationen als gewöhnliche Elemente auf, z. B.  $\text{Ag}|\text{Br}|\text{C}$  als  $\text{Ag}|\text{AgBr}|\text{Br}|\text{C}$ , und betrachtet  $\text{AgBr}$  als Electrolyten, so kommt in diesen Ketten nur ein einziger Electrolyt und damit nur eine einzige Wärmetönung in Betracht. So betrachtet, würden die Exner'schen Zahlen beweisen, dass bei diesen einfachsten electrolytischen Processen alle Verbindungswärme in Stromenergie überginge. Aus den Folgerungen meines ersten Aufsatzes und den aus Hrn. Exner's Messungen zu ziehenden sah ich keinen Ausweg durch eine irgend befriedigende Erklärungsweise, und ich vermuthete daher, dass ich doch noch irgend eine mögliche Erklärung bei der Discussion meiner früheren Beobachtungsergebnisse übersehen hätte, auf welche ich bei einer Wiederholung der Versuche des Hrn. Exner vielleicht geführt werden möchte. Dazu kam, dass sichere Zahlen für die electromotorische Kraft solcher Elemente mit nur einem chemischen Processe mir auch gestatten würden aus geeigneten Combinationen den electromotorischen Nutzeffect anderer, in Flüssigkeitsketten vorkommenden chemischen Vorgänge zu berechnen, nicht nur in Grenzen einzuschliessen, womit ich mich früher begnügen musste.

Da Hr. Exner die eingangs erwähnten Fragen, ob schon dies nöthig wäre, um seinen Folgerungen den Charakter eines Cirkelschlusses zu nehmen, nicht geprüft hat, so habe ich es gethan. Da ferner freies Chlor voraussichtlich (in wässriger Lösung sicher) Brom und Jod verdrängt und daher bei solchen Messungen ein kleiner Gehalt an Chlor erhebliche Störungen hervorbringen könnte, so habe ich die Darstellung reinen Broms, überhaupt möglichst reiner Materialien für nöthig gehalten. Die Weise endlich, in welcher Hr. Exner gemessen hat, nämlich so, „dass das zu untersuchende Metall gleichzeitig mit einer Kohlenelektrode in das Brom eingetaucht und durch eine Schlüsselvorrichtung, letztere mit der Erde, ersteres mit dem Electrometer verbunden wurde“, habe ich aus Gründen, welche sich sehr bald ergaben, gleichfalls verlassen. Ich gehe zur Darstellung im einzelnen über.

## I. Theil.

## Die Elemente mit trockenem Brom, Jod und Chlor.

## § 1. Herstellung der Ketten.

Die Brom- und Jodmetalle sind bekanntlich grossentheils ungemein hygroskopisch. Will man daher, soweit als möglich, mit Grundstoffen arbeiten, so ist zunächst der Wasserdampf der atmosphärischen Luft auszuschliessen. Ferner ist es, wie die einfachste Beobachtung lehrt, wenigstens bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, nicht möglich, Brom in ein Gefäss zu giessen, ohne dass sich der Rand desselben, infolge der Verdunstungskälte des Broms, sofort mit Wassertropfchen beschlägt. Selbst als sich am Boden einer Glasröhre von ca. 150 mm Länge Brom befand und in dieses eine die Röhre fast ausfüllende Zinkstange getaucht war, so war nach kurzer Zeit am offenen Ende die Röhre und das Zink dicht mit Wassertropfen beschlagen. Das käufliche Brom (welches noch dazu häufig unter Wasser aufbewahrt wird) wird danach voraussichtlich stets Wasser in Lösung haben. Mit Rücksicht auf diese Umstände waren die Elemente, wie folgt, construirt (cfr. Fig. 1.)

Der Platindraht  $P_1$  trägt das Metall des einen (negativen) Poles; er ist durch die bei  $b$  verengte Glasröhre hin-



Fig. 1.

durchgeschmolzen. Der Trichter  $a b$  ist behufs Isolation mit Paraffin ausgegossen. In der Nähe von  $c$  ist der Platindraht  $P_2$ , der als zweiter Pol dient, durch die Wand geschmolzen. Bei der Biegung  $d$  ist die Röhre zweckmässig



etwas verengt, zwischen *d* und *e* kugelförmig erweitert. An der Stelle *e* befand sich wasserfreie Phosphorsäure; nachdem diese in die Röhre eingeführt war, wurde die Röhre bei *f* zu einer langen Capillaren ausgezogen, diese vertical nach unten gebogen und abgeschmolzen. So blieb die Röhre erst mindestens 24 Stunden, bisweilen unter Erwärmen, liegen. Bei einer Reihe von Versuchen wurde die Röhre mit trockener Kohlensäure gefüllt; ein Strom derselben wurde etwa zwei Stunden lang durch *f* eingeleitet und trat durch die Capillare *g* aus, *f* und *g* wurden dann zugeschmolzen. Um Brom einzufüllen, wurde die Capillare *f* geöffnet, das offene Ende in Brom eingetaucht, durch Erwärmen der Röhre Luft ausgetrieben, dafür Flüssigkeit aufgesogen und die Capillare dann abgeschmolzen; nachdem das Brom längere Zeit mit der Phosphorsäure in Berührung gewesen war, wurde ein Theil desselben nach der Stelle *c* überdestillirt. Ketten mit Jod wurden ganz ähnlich gemacht, das Jod aber im festen Zustande über die Phosphorsäure geschichtet und dann in den anderen Schenkel sublimirt.

Der Contact zwischen dem Platindraht, welcher als Zuleiter diente und dem den einen (negativen) Pol bildenden Metall wurde durch Einschmelzen des Platindrahtes in das Metall herbeigeführt. Bei schmelzbaren edlen Metallen hat dies gar keine Schwierigkeit; bei den anderen (Zink, Blei, Aluminium) gelingt es in zweckmässig geformten Glasröhren, durch welche ein Strom trockener Kohlensäure fliesst. — War das eine Electrodenmetall Quecksilber, so füllte dasselbe den Schenkel *b c* ganz, den Schenkel *c d* etwa halb aus; der Platindraht *P*<sub>2</sub> befand sich dann an der Stelle *d*.

## § 2. Die Materialien.

1. Brom war nach der Stas'schen Methode hergestellt aus bromsaurem Kali und Bromkalium. Die Mutterlauge des umkrystallisirten bromsauren Kalis erwies sich frei von Jod; ebenso das Bromkalium. Das Brom wurde zur schliesslichen Entwässerung und Wegnahme etwaiger Bromwasserstoffsäure mit frisch ausgeglühtem, chlorfreiem Kalk behandelt und dann in das Aufbewahrungsgefäss überdestillirt;



dasselbe war ein weites Glasrohr mit angeschmolzenem, als Hals dienendem, engerem Rohre; es wurde nach dem Oeffnen immer wieder vor der Glasbläseflamme zugeschmolzen, mit der Vorsicht, dass niemals Flammengase ins Innere des Gefässes gelangten. Das Brom kam von seinem Entstehungsmoment an nicht mehr mit organischen Körpern in Berührung; alle nothwendigen Verbindungen waren durch Glas hergestellt. — Meine ersten Versuche wurden mit Brom gemacht, welches Hr. Dr. Strecker noch von seinen Untersuchungen über die specifische Wärme<sup>1)</sup> besass, und welches er damals nach der Stas'schen Methode hergestellt hatte. Es war aus anderen Materialien hergestellt (sein bromsaures Kali erwies sich erst nach dreimaligem Umkrystallisiren jodfrei), gab aber genau die gleichen Werthe, wie mein Brom.

2. Jod. Für einen Theil der Versuche diente käufliches, zweifach sublimirtes. Die definitiven Messungen wurden mit Jod angestellt, welches Hr. Dr. Strecker nach Stas'scher Methode gereinigt hatte.<sup>2)</sup> Beide Präparate gaben übrigens gleiche Resultate.

3. Die in die Gefässe eingeführte Phosphorsäure war längere Zeit in einem Strome trockener Luft behufs Oxydation etwaiger phosphoriger Säure (welche Bildung von Phosphoroxybromid würde bedingt haben) erhitzt worden.

4. Zink war käufliches, chemisch reines (aus arsenfreiem destillirtes).

5. Blei. Reines essigsäures Blei wurde in einer offenen Porzellanschale so lange geröstet, bis es vollständig in Oxyd übergegangen war. Dieses wurde auf grossen Stücken Holzkohle vor der Glasbläserlampe reducirt. In das Innere der Kohle waren lange Röhren gebohrt, in welchen das reducirt Blei sich ansammelte.

6. Silber. Dasselbe war auf galvanischem Wege aus Silbernitratlösung an Platin niedergeschlagen. Als Electrode, die sich auflöste, diente aus Chlorsilber hergestelltes und mehrmals auf Kohle mit kohlensäurem Natron umgeschmol-

<sup>1)</sup> K. Strecker, Wied. Ann. 13. p. 20—43. 1881.

<sup>2)</sup> L. c. p. 33.

zenes Silber. Das galvanisch abgeschiedene Silber wurde zerrieben, ausgewaschen, auf Kohle unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Natron zusammengeschmolzen, mit Salzsäure abgekocht und ausgewalzt. Aus dem so erhaltenen Blech wurden die Electroden geschnitten und nochmals in Salzsäure gekocht. — Zur Prüfung auf die Reinheit wurde 1 g von dem Blech in Salpetersäure gelöst, zur Trockne abgedampft, aufgelöst, mit Salzsäure ausgefällt, das Filtrat eingedampft und mit Schwefelammonium geprüft. Es erwies sich frei von jeglichem Metall, welches mit Platin hätte legirt sein können. Dagegen enthielt das Silber an einzelnen Stellen mechanisch eingeschlossen Spuren von Substanz, die sich wie Thonerde oder phosphorsaure Kalk verhielten, jedenfalls für meine Zwecke nicht in Betracht kamen. Um aber auch diese zu entfernen, wurden die Electroden immer an ihrem unteren Ende, mit dem sie in das Brom eintauchen sollten, in der Glasbläserflamme umgeschmolzen. Dabei gingen die etwa im Silber enthaltenen mechanischen Einschlüsse an die Oberfläche und lösten sich dann in der kochenden Salzsäure.

7. Quecksilber. Käufliches Quecksilber wurde längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure geschüttelt, ausgewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt.

8. Bromblei wurde aus essigsaurem Bleioxyd mit reinem Bromkalium (in geringem Ueberschuss) ausgefällt. Der Niederschlag wurde so lange erst mit kochendem, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis etwa ein Drittel der Substanz, grösstentheils durch allmähliche Lösung, verloren gegangen war. Das Bleibromid zeigte sich frei von organischen Substanzen.

9. Jod- und Bromsilber waren aus reinem salpetersaurem Silber durch reines Jod-, resp. Bromkalium ausgefällt und durch Decantiren vollständig ausgewaschen; Chlorsilber wurde mit reiner Salzsäure gefällt.

10. Quecksilberbromür und -jodür waren aus reinem, überschüssigem Quecksilber und reinem Brom, resp. Jod durch Digeriren mit Wasser hergestellt. Quecksilberchlorür war käufliches reines.



### § 3. Die Beobachtungen an den Ketten mit Brom, Jod und Chlor.

Die electromotorischen Kräfte wurden an einem Thomson'schen, auf subjective Ablesung eingerichteten Electrometer gemessen, und zwar stets auf zweierlei Weise: einmal, indem die beiden Pole der Kette je mit einem Quadrantenpaare verbunden wurden und die constante Ablenkung mit der eines Daniells verglichen wurde; ein anderes mal, indem man die Ablenkungen bestimmte, welche resp. Daniell  $\pm$  Kette (zur Abkürzung soll dies stets  $D \pm K$  geschrieben werden) ergaben. Eine Controle durch diese zweite Methode erschien mir unerlässlich. Die Ketten leiteten nämlich theilweise so schlecht, dass es bisweilen 20 Secunden und darüber dauerte, ehe das Electrometer seine volle Ladung angenommen hatte. Die Messungen nach beiden Methoden stimmen in den meisten Fällen befriedigend überein; nur wo sich sehr schlechte Leitung eingestellt hatte, zeigten sich erhebliche Differenzen. Diese gaben sich gleichzeitig noch in einem anderen Umstande kund; berechnete man nämlich aus den Ablenkungen von  $K \pm D$  den Werth von  $D$  in Scalentheilen, so ergab sich ein kleinerer Werth als derjenige, den man erhielt, wenn das Daniell allein, also nur durch gute Leiter, mit den Quadranten des Electrometers verbunden war. Der Widerstand des Electrometers wird in solchen Fällen vergleichbar mit demjenigen der Kette. Solche, übrigens nur wenige, Beobachtungen mussten verworfen werden. — Zur Beurtheilung der Genauigkeit führe ich an, dass 1 D. ca.  $\pm 46^{\circ}$  Ablenkung gab; zehntel Scalentheile konnten noch mit Sicherheit geschätzt werden. Die electromotorischen Kräfte sind sämmtlich auf  $D=100$  bezogen.

#### I. Combination: Pb | Br | Pt.

Kette Nr. I. — Stas'sches Brom von Hrn. Dr. Strecker.

	Electromotorische Kraft aus	
	$K$ allein	$K \pm D$
Gleich nach Darstellung . . . . .	87,1	88,7
4 Stunden später . . . . .	103,9	105,2
5   "   "   " . . . . .	103,0	—



	Electromotorische Kraft aus	
	$K$ allein	$K \pm D$
5 Stunden später . . . . .	105,4	106,9
6 „ „ . . . . .	112,3	110,6
24 „ „ . . . . .	115,2	116,6
30 „ „ . . . . .	—	116,9
2 Tage „ . . . . .	119,7	—
Mehr Brom herüber destillirt . . . . .	121,1	—
Noch mehr Brom herüber destillirt . . . . .	119,9	—
3 Tage später . . . . .	121,4	—
8 „ „ . . . . .	120,7	121,3
	121,1	—
11 „ „ . . . . .	121,0	121,5
70 „ „ . . . . .	120,1	119,9

Die electromotorische Kraft der Kette stieg also von dem anfänglichen Werthe 87 im Laufe von ungefähr zwei Tagen bis auf etwa 120 und blieb dann constant auf diesem Werthe.

Ich vermuthete, dass sich vielleicht mit der Zeit aus dem zunächst entstandenen Bleibromid, sobald die Schicht eine gewisse Dicke erreicht hat und so das Blei nicht mehr dem Einflusse überschüssigen Broms ausgesetzt ist, ein Bleibromür möchte gebildet haben. Eine derartige, dem Blei direct aufliegende Schicht müsste die electromotorische Kraft der Kette verändern. Da einem solchen Bromür, dessen Existenz nach Analogie des von Blei jetzt mit Sicherheit bekannten Oxyduls wohl möglich wäre, eine grössere Wärmetönung zukommen würde als dem Bromid, so könnte sich hieraus das Ansteigen des Werthes erklären. Ich wollte ausserdem mit Bestimmtheit den grössten möglichen Werth der Kette kennen lernen.

Ich habe deshalb die Biegung  $c$ , wo sonst das Brom in den Elementen sich befand, mit Bleibromid ausgefüllt und es daselbst, von einer Kohlensäureatmosphäre umgeben, geschmolzen. Es gelingt, namentlich wenn die Röhre an dieser Stelle verengt ist, bisweilen, das Bleibromid daselbst einzuschmelzen, ohne dass die Röhre beim Erkalten springt. Dagegen entstehen im erstarrten Salze immer kleine capillare Risse. Bringt man nun auf die eine Seite des Bleibromids

Brom, so dringt dasselbe in die feinen Spalten und ruft einen (die Beobachtungen etwas störenden) Diaphragmenstrom hervor, den man nachweist, wenn man auf beide Seiten des Bleibromids je einen Platindraht als Electrode aufsetzt. Seine electromotorische Kraft betrug in meinem Falle anfangs 13,0 und sank im Laufe mehrerer Stunden auf 9,4 ( $D = 100$ ). Es ergab sich:

Blei | Bleibromid | Brom | Platin.

Kette + Diaphragmenstrom	Diaphragmenstrom	Kette
126,8	10,5	116,3
126,5	—	116,0
Nach $\frac{1}{2}$ Stunde 125,4	10	115,4
„ 5 Stunden 122,8	9,4	116
„ „ 125,9		
„ „ 126,1		

Die electromotorische Kraft fängt also sofort mit dem Werthe 116 an; die Schwankungen in dem direct beobachteten Werthe von Kette + Diaphragmenstrom rühren, wie die Messungen zeigen, von der allmählichen Abnahme des Diaphragmenstromes her. Die Versuche beweisen:

1) dass keine Bildung von Bleibromür nachweisbar ist;  
 2) dass es gar nicht auf die Stärke der directen chemischen Action ankommt, sondern lediglich auf das Vorhandensein von Bleibromid. Die electromotorische Kraft kann mit abnehmender chemischer Action sogar steigen, wie dies die erste Kette zeigte. Diese zeitliche Zunahme rührte wahrscheinlich daher, dass im Anfang noch nicht die für die volle electromotorische Kraft nöthige Dicke der Bleibromidschicht vorhanden war, und wäre demnach den bei Polarisationerscheinungen bekannten Erfahrungen vollkommen analog.

Um mich zu überzeugen, dass Brom wirklich Diaphragmenströme gibt, habe ich statt des Bleibromids mit seinen capillaren Rissen, durch welche das Brom nur ungemein langsam dringt, einen Pfropfen von ausgeglühtem Asbest in eine U-förmige Röhre gebracht, Brom hinzugethan und rechts und links vom Asbestpfropfen je einen Platindraht als Elec-



trode in das Brom eintauchen lassen. Niveaudifferenzen von wenigen Millimetern genügen, um Diaphragmenströme von 0,1 Daniell zu erhalten. Sie wechseln mit der Richtung, in welcher das Brom fließt, ihr Zeichen. Wenn wir die Quincke-Helmholtz'sche Erklärung der Diaphragmenströme annehmen, so beweisen die Versuche, dass Brom, selbst durch Berührung mit Körpern, gegen welche es chemisch ganz indifferent ist (wie Bleibromid), electrisch wird. Auch wenn das Brom sich in den Glasröhren (ohne Diaphragma) bewegt, entstehen electrische Ladungen, auf welche man bei den Messungen achten muss. Ich werde noch öfters auf diese Diaphragmenströme zurückkommen müssen; sie können so störend werden, dass sie alle Messungen unmöglich machen.

Es wurde noch ein zweites Element  $\text{Pb}|\text{Brom}|\text{Pt}$  untersucht. Dasselbe war mit Kohlensäure gefüllt, das Brom nach Stas'scher Methode von mir dargestellt. Es ergab sich:

## Kette Nr. II.

	$K$	$K \pm D$
Leitung nur durch Dampf, Blei aber blau angelaufen . . . . .	97,0	—
Brom überdestillirt . . . . .	118,3	118,0
Nach 18 Stunden . . . . .	119,6	120,1
	—	119,9
Nach 1½ Tagen . . . . .	119,3	—
Nach 2 Monaten . . . . .	119,6	117,9

Auch die Kette  $\text{Pb}|\text{PbBr}_2 + \text{aq}|\text{PbBr}_2 \text{ geschmolzen}|\text{Br}|\text{Pt}$  habe ich untersucht und für dieselbe den, aber nicht sehr sicheren, Werth 117,6 gefunden.

Für die Combination  $\text{Pb}|\text{Br}|\text{C}$  berechnet sich aus den Wärmetönungen die electromotorische Kraft zu 128,9; Hr. Exner gibt 129 als beobachteten Werth an.

Es blieb noch die von Hrn. Exner nicht berührte Frage übrig, ob Bleibromid sich in Brom löst. Die Eigenschaften des Broms erschweren die Beantwortung sehr erheb-



lich; ich bin in folgender Weise verfahren (vgl. Fig. 2). In *A* befanden sich einige blanke Bleistreifen, in *B* wasserfreie Phosphorsäure und Brom; der ganze Apparat war vorher getrocknet und mit

trockener Kohlensäure gefüllt worden. Nach *A* wurde aus *B* Brom (etwa  $\frac{3}{4}$  ccm) überdestillirt und mehrere Wochen lang mit dem Blei in Berührung gelassen. Es bildet sich auf dem Metall eine Schicht von Bromid, welche ziemlich fest daran haftet. Das Brom wurde dann wieder nach *B* zurückdestillirt. Selbst geringe Mengen von gelöstem Salze würde man dann durch Absetzen eines Randes, namentlich aus den zuletzt verdampfenden Partien der Flüssigkeit, erkennen können. Ein solcher Rand, der von kleinen von der Bromidschicht abgefallenen Körnchen leicht zu unterscheiden ist, war nicht zu bemerken, obschon der Versuch einige mal wiederholt wurde.

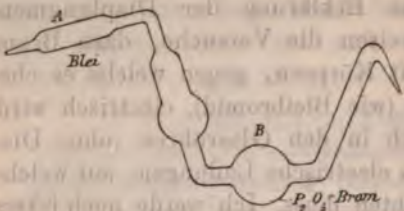


Fig. 2.

## II. Die Combinationen von Zink mit Brom und Jod.

Zn | Br | Pt. Kette Nr. I.

Stas'sches Brom von Hrn. Dr. Strecker. — Kette mit Kohlensäure gefüllt.

	<i>K</i>	<i>K</i> ± <i>D</i>
Gleich nach der Herstellung	117,6	—
2 Stunden „ „ „	115,8	—
5 Tage „ „ „	70,4	75,8
22 „ „ „	72,4	—
2½ Monate „ „ „	25,2	23,9

Die electromotorische Kraft ist also im Laufe der Zeit sehr stark gefallen. Wahrscheinlich enthielt das Gefäß doch noch Spuren von Wasser, die erst allmählich dem gebildeten Zinkbromid durch die Phosphorsäure entzogen wur-

den. Das Zink zeigte selbst nach  $2\frac{1}{2}$  Monaten noch vollkommenen Metallglanz. Nach den Angaben der chemischen Lehrbücher soll es bei gewöhnlicher Temperatur von trockenem Brom gar nicht angegriffen werden.

Eine zweite Kette mit Stas'schem Brom (zweite Darstellung) gab:

	<i>K</i>	<i>K</i> ± <i>D</i>
Gleich nach Herstellung	51,4	51,7
Nach $2\frac{1}{2}$ Monaten	12,6	12,2

Das Zink war gleichfalls noch vollständig glänzend.

Der theoretische Werth dieser Kette ist 152; Hr. Exner findet für  $\text{Zn}|\text{Br}|\text{C}$  152.

Es interessirte mich, zu erfahren, wie man zu Werthen von der Höhe der durch Hrn. Exner beobachteten gelangen könne, und ich habe daher auch nach seinem Verfahren (nämlich in freier Luft mit käuflichem Brom, das ich aber über wasserfreier Phosphorsäure destillirt hatte) Bestimmungen gemacht. Ich habe dann thatsächlich Werthe bekommen, welche bis zu 145 hinaufgingen. Die Zahlen nahmen aber bald zu, bald ab, das Zink beschlug sich nach kurzer Zeit mit Wasser, wurde es bewegt, so stieg die electromotorische Kraft. Ich habe dann den Versuch wiederholt in einer U-förmigen Röhre; das Zink befand sich im einen Schenkel, und der Zwischenraum zwischen dem Zink und der Glasröhre war oben mit Paraffin ausgefüllt; der andere Schenkel war an einer Stelle zu einer Capillare ausgezogen, durch welche der Platindraht, der den anderen Pol bildete, hindurchging. Nachdem Brom in die Röhre gegossen war, fand sich die electromotorische Kraft zu 140. Das Electrometer war in fortwährenden Schwankungen, welche mit der Entwicklung von Gasblasen am Zink in Zusammenhang zu stehen schienen.

Ich habe endlich in einem Element von der Form der oben beschriebenen, bei dem also alle Substanzen in Glas eingeschmolzen waren, käufliches Brom statt des Stas'schen



benutzt und als Trockensubstanz gebrannten Kalk genommen. Die electromotorische Kraft fand sich anfangs gleich 143, war aber nach zwei Monaten gleichfalls etwa auf die Hälfte gesunken, obschon das Zink noch ganz glänzend war.

(Wie erklären sich diese Erscheinungen? Schon die bis jetzt mitgetheilten Beobachtungen (zu denen später noch andere kommen) genügen, um die von Hrn. Exner ausgesprochene Erklärungsweise „weil der chemische Angriff nachlässt“, auszuschliessen. Die Ursache ist einfach folgende: Zinkbromid ist im trockenen Zustande kein Electrolyt, daher gibt eine Combination mit wirklich trockenem Zinkbromid keinen Strom. Diesen Schluss, dass wasserfreies Zinkbromid nicht electrolytisch leitet, hätte ich gern experimentell bestätigt, und ich hatte auch dahin zielende Versuche begonnen. Die Herstellung von wasserfreiem Zinkbromid ist natürlich nur in vollständig getrockneten und allseitig abgeschmolzenen Gefässen möglich; die Temperatur, bei welcher Zink und Brom sich merklich verbinden, liegt aber so hoch, dass an der hieraus erwachsenden Schwierigkeit meine Bemühungen scheiterten. Ich will aber zum Beweise der vollständigen Unhaltbarkeit von Hrn. Exner's Theorie einen anderen Versuch angeben. Er bezieht sich auf die  $\text{Zn}|\text{J}|\text{Pt}$ -Kette.

Jod wurde in einem U-Rohre einige Zeit lang lebhaft gekocht, dann eine vorher über den Siedepunkt des Jods erwärmte Zinkstange in das Jod getaucht, in das Jod des anderen Schenkels ein Platindraht eingeführt und nun, während das Ganze sich noch abkühlte, sofort begonnen, die electromotorische Kraft der Kette zu messen. Dieselbe zeigte sich so nahezu gleich Null, dass ich metallischen Contact von Zink und Platin innerhalb des Jods vermuthete. Indess liess die Kette keinen für einen sehr empfindlichen Multiplicator merklichen Strom durch. Das Zink wird aber vom Jod so energisch angegriffen, dass — namentlich wenn das Jod geschmolzen ist — in wenigen Secunden tiefe Löcher in eine Zinkstange gefressen sind. Also der lebhafteste chemische Angriff und keine dagegen in Betracht kommende Electricitätsentwicklung! Ueberliess man nun die mit der



Luft communicirende Kette sich selbst, so ging allmählich die electromotorische Kraft in die Höhe, und zwar, weil das bekanntlich sehr hygroskopische Zinkjodid Wasser aus der Luft anzog. Wurde mittelst eines Glasröhrchens etwas feuchte Luft zu dem Zink geblasen, so stieg die electromotorische Kraft der Kette, das Wasser condensirte sich wahrscheinlich zunächst an dem (kälteren) Zink; hörte man mit dem Einblasen auf, so vertheilte sich das Wasser allmählich gleichmässiger, und die electromotorische Kraft nahm wieder ab. Ich lasse zur Illustration eine Tabelle folgen:

	Electromoto- rische Kraft
Gleich nach Herstellung, etwa 4 <sup>h</sup> 45' abends .	1,9
— — — .	2,5
5 <sup>h</sup> 15' „ .	4,6
5 <sup>h</sup> 22' „ .	5,3
Etwas feuchte Luft hinzugeblasen . . . . .	20,3
Bald darauf wieder . . . . .	5,5
„ „ „ . . . . .	6,5
Feuchte Luft eingeblasen . . . . .	9,7
Noch mehr Luft eingeblasen . . . . .	13,5
Geht wieder zurück auf . . . . .	11,8
„ „ „ „ . . . . .	9,3
Feuchte Luft eingeblasen 5 <sup>h</sup> 50' . . . . .	12,9
Steigt nun von selber weiter 5 <sup>h</sup> 55' . . . . .	19,2
„ „ „ „ „ 6 <sup>h</sup> 5' . . . . .	51,0
„ „ „ „ „ 6 <sup>h</sup> 13' . . . . .	53,2
Anderen Morgen 9 <sup>h</sup> . . . . .	81,2
„ „ 10 <sup>h</sup> . . . . .	86,2
„ „ 10 <sup>h</sup> 50' (ZnJ <sub>2</sub> zerflossen) . . . . .	91,1
Etwas destillirtes Wasser hinzu . . . . .	114

Es ist nur bei sehr grosser Vorsicht möglich, Werthe für die electromotorische Kraft zu erhalten, welche der Null nahe liegen; leicht aber erhält man Werthe, die etwa 30 oder 50 betragen; beim Werthe 90 ist das Zinkjodid bereits vollständig zerflossen. Hr. Exner hat 96 gefunden, der „theoretische Werth“ ist 98. Wird Hr. Exner auch hier noch schliessen: „Eine weitere Stütze erhält dieser Satz“ (seine Theorie) „durch den Umstand, dass keines der untersuchten Elemente auch nur eine Spur von Polarisation (wie

dies geprüft wurde, davon steht kein Wort in der Arbeit) zeigte, wie es doch der Fall sein müsste, wenn ihre Wirkung dem Vorhandensein eines als Verunreinigung dem Brom oder Jod beigemischten Electrolyten zugeschrieben werden sollte. Ausserdem aber müssten in letzterem Falle ja die Werthe der electromotorischen Kräfte ganz andere sein<sup>1)</sup>

Ketten aus Zink und Jod, bei welchen die Substanzen mit Phosphorsäure in Glas eingeschmolzen waren, gaben gleich nach der Herstellung Werthe, welche ungefähr gleich 30 waren und im Laufe von mehreren Monaten auf sechs abfielen. Das einfachste Verfahren ist ordentliches Auskochen des Jods und directes Eintauchen des vorher erhitzten Zinks.

III. Die Elemente  $\text{Ag}|\text{Br}|\text{Pt}$  und  $\text{Ag}|\text{AgBr}|\text{Br}|\text{Pt}$ .  
Kette Nr. 2. Electrolytisches Silber.

	<i>K</i>	<i>K</i> ± <i>D</i>
1 Stunde nach Herüberdestilliren	79,6	79,5
des Broms . . . . .	—	79,3
Nach 6 Wochen . . . . .	85,6	85,2

Kette Nr. 3. Electrolytisches Silber.

	<i>K</i>	<i>K</i> ± <i>D</i>
$\frac{1}{2}$ Stunde nach Herüberdestilliren	78,8	78,2
des Broms . . . . .	—	—
Nach 3 Tagen . . . . .	82,7	82,4
„ 6 Wochen . . . . .	86,4	—
	84,5	—
	83,7	—

Kette Nr. 1. Käuflches reines Silber.

	<i>K</i>	<i>K</i> ± <i>D</i>
Kurz nach Herüberdestilliren des Broms . . . . .	84,9	85,4
Nach 6 Stunden . . . . .	85,0	—
„ 24 Stunden . . . . .	85,8	85,4
„ 8 Tagen . . . . .	84,3	—

1) l. c. p. 423.

Die electromotorische Kraft der Kette wächst also, ebenso wie die der  $\text{Pb}|\text{Br}|\text{Pt}$ -Kette, allmählich bis zu einem constanten Werth. Um denselben mit Sicherheit zu kennen, habe ich in ähnlicher Weise, wie früher bei der Bleikette beschrieben wurde, Silber mit Bromsilber umschmolzen, dieses auf eine Schicht festgestampft Bromsilber aufgesetzt, das Ganze im zugeschmolzenen Element ausgetrocknet, dann erst Brom eingefüllt und dasselbe nach einiger Zeit von der Phosphorsäure zum Bromsilber herüberdestillirt. Für diese Kette  $\text{Ag}|\text{AgBr}|\text{Br}|\text{Pt}$  fand sich die Zahl 85,6, welche mit den sonst beobachteten Maximalwerthen befriedigend stimmt.

Da Bromsilber in Wasser unlöslich ist, so wird Wassergehalt des Broms nichts an der electromotorischen Kraft ändern. Um dies zu controliren, und ausserdem aus später anzuführenden Gründen, habe ich noch untersucht:

Silber | Bromwasser | Platin.

$K$	$K \pm D$
84,3	83,6
83,9	83,3
83,3	—

Auch noch bei sehr geringem Gehalt der Lösung an Brom fand sich der gleiche Werth.

Mit Ausschluss der unterhalb 80 liegenden Zahlen (Anfangswerthe) ergibt sich im Mittel aus 17 Bestimmungen:

$$\text{Ag}|\text{Brom}|\text{Pt} = 84,8.$$

Der „berechnete“ Werth ist 91, wie ihn auch Hr. Exner und zwar sofort nach dem Eintauchen findet.

#### IV. Die Elemente $\text{Ag}|\text{J}|\text{Pt}$ und $\text{Ag}|\text{AgJ}|\text{J}|\text{Pt}$ .

Kette Nr. I. In geschmolzenes, zweifach sublimirtes Jod wurde käufliches reines Silber und Kohle (Retortenkohle) eingetaucht und das Ganze der Abkühlung überlassen. Es fand sich:

$K$	$K \pm D$
-----	-----------



Kette Nr. II. Käufliches reines Ag|AgJ geschmolzen|J|C.

$K$	$K \pm D$
61,1	60,8

Kette Nr. III. Electrolytisches Silber, Stas'sches Jod. Substanzen eingeschmolzen; Trockensubstanz Phosphorsäure.

	$K$	$K \pm D$
Nach Herübersublimiren des Jods	60,2	60,6
„ 3 Tagen . . . . .	59,1	59,3

Kette Nr. IV. Ebenso wie Nr. III. Das Jod hatte etwa zwei Monate lang mit der Phosphorsäure zusammen gelegen, ehe es sublimirt wurde.

$K$	$K \pm D$
62,6	62,2

Das Mittel der Zahlen (aus 11 Bestimmungen) ist 60,7; Hr. Exner findet 56, berechnet ist 55. Es ist mir nicht gelungen, einen Werth zu erhalten, welcher wesentlich unterhalb des mitgetheilten Mittelwerthes gelegen hätte. Bei dem Process (Ag, J) müsste also — unrichtig bestimmte Wärmetönung scheint ausgeschlossen zu sein — mehr Stromenergie entstehen, als der Wärmetönung proportional ist. Ich kann dafür keine befriedigende Erklärung geben, muss aber betonen, dass die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung weit über die hier möglichen Fehler geht.

Es fand sich ferner:

für Ag sehr wenig Jod in Alkohol Pt . . .	56,6; 57,3
„ Ag Jod in Wasser Pt . . . . .	56,5; 56,4
„ Ag wenig Jod in Schwefelkohlenstoff Pt	56,5; 58,0.

Durch die Gegenwart eines Lösungsmittels scheint danach die electromotorische Kraft etwas zu fallen.

Ich habe wiederholt den folgenden Versuch gemacht: Ein Streifen reines Silber wurde in Jodsilber, welches in ein Glasröhrchen eingeschmolzen war, mit seinem unteren Ende eingetaucht, so jedoch, dass er nach allen Seiten hin mindestens 5 mm vom Glas abstand; ich liess dann erkalten

und löste das Glas vom Jodsilber ab. Der aus dem Jodsilber herausragende Theil des Silberstreifens wurde mit einer Glasröhre umgeben und das untere Ende derselben mit Colophoniumkitt luftdicht auf das Jodsilber aufgesetzt. An das obere Ende des Silberstreifens war ein Platindraht angeschmolzen; dieser wurde in die Glasröhre luftdicht eingeschmolzen. So war das Silber unten dick mit Jodsilber umgeben, oben aber vollständig von der äusseren Luft abgeschlossen. Es wurde dann Jod in einem Glasgefässe geschmolzen, einige Zeit gekocht, ein Platindraht in das Jod eingetaucht, und dann liess man das Jod erkalten. Auf das erkaltete Jod wurde nun der Jodsilberklumpen aufgepresst; man bekam somit ein Element  $\text{Ag}|\text{AgJ}|\text{J}|\text{Pt}$ . Wenn nun das Jodsilber auch kleine capillare Risse hat, so kann man doch auf eine Versuchsdauer von jedenfalls einigen Minuten wenn nicht Stunden garantiren, dass kein Joddampf das Silber erreicht; hier ist also eine directe chemische Action vollständig ausgeschlossen. Trotzdem gab eine solche Kette stets und sofort denselben Werth wie die Combination  $\text{Ag}|\text{J}|\text{Pt}$ ; z. B. war die oben angeführte Kette Nr. II in der angegebenen Weise hergestellt. Dieser eigentlich überflüssige Versuch genügt, die Theorie des Hrn. Exner zu widerlegen.

V. Die Elemente von Quecksilber mit Brom und Jod.  
 $\text{Hg}|\text{J}|\text{Pt}$ . Stas'sches Jod.

	<i>K</i>	<i>K</i> ± <i>D</i>
Nach Herübersublimiren des Jods {	47,4	49,2
	48,6	—
Nach 26 Stunden . . . . .	47,8	48,4
„ 48 „ . . . . .	48,0	49,0
Mittel 48,2.		

Hr. Exner findet 55 und berechnet 68; seiner Berechnung ist die falsche Annahme zu Grunde gelegt, dass sich Quecksilberjodid bilde. Es bildet sich an der Grenzfläche mit Quecksilber — und nur auf diese kommt es an — selbstredend, was ich aber auch noch zum Ueberfluss beweisen werde, Quecksilberjodür, und Hr. Exner hätte demnach 96,9



berechnen müssen. Hr. Exner spricht die Vermuthung aus, dass die Differenz zwischen der Beobachtung und der von ihm berechneten Zahl sich daraus erkläre, dass er mit der Verbindungswärme für das feste Jod gerechnet habe, während bei den vorliegenden Versuchen das Jod, bevor es das Metall angreift, jedenfalls verflüssigt werde. Hr. Exner hat dabei übersehen, dass dann die Verbindungswärme und daher die Differenz, welche er ausgleichen will, noch grösser würde.

Hg|Br|Pt.

Nr. I.		Nr. II.	
<i>K</i>	<i>K</i> ± <i>D</i>	<i>K</i>	<i>K</i> ± <i>D</i>
61	64,2	56,8	57,5
—	62,7	—	57,8
		54,3	54,8

Das Quecksilber wird vom Brom sehr energisch angegriffen, und es bildet sich rasch eine stetig fortwachsende sehr feste Salzschrift, welche bald den Platindraht erreicht. Sobald dies eingetreten ist, sinkt die electromotorische Kraft. In Kette Nr. II war deshalb zwischen Quecksilber und Platindraht ein Asbestpfropfen eingeschoben. Die beim Aufsaugen in dem gebildeten Salz entstehenden Diaphragmenströme, sowie die schlechte Leitungsfähigkeit desselben werden, sobald die Salzschriften eine gewisse Dicke erreicht haben, sehr störend. Die Werthe von Nr. I halte ich für die zuverlässigeren. Es ergibt sich aus ihnen im Mittel der Werth 63, welcher sich auch auf anderem Wege sehr nahe bestätigt findet.

#### VI. Die Combinationen Al|Br|Pt und Pt|Br|C.

Für Al|Br|Pt gibt Hr. Exner gleichfalls Werthe, welche sowohl unter einander als mit seiner Theorie vorzüglich übereinstimmen. In wasserhaltiges Brom kann man Aluminium einführen, ohne dass ein zu stürmischer Angriff erfolgt; es bilden sich Gasblasen und eine weissliche, rasch zerfliessende Salzschrift. Dagegen ist es mir nicht möglich gewesen, an Ketten aus Aluminium und wasserfreiem Brom Messungen anzustellen. Das Brom verbindet sich so-



fort unter Entwicklung röthlich erscheinenden Lichtes explosionsartig mit dem Aluminium; dasselbe schwillt zu einer dunkeln schwammigen Masse auf, es entstehen Ströme, über deren Ursprung (ob Ströme, wie in einer Hydrokette, oder Diaphragmenströme) ich mir kein sicheres Urtheil bilden konnte, und welche so schwankend sind, dass an Messungen nicht zu denken ist. Dass jedenfalls sehr energische Diaphragmenströme mitspielen, scheint mir kaum einem Zweifel zu unterliegen, da es mir vorgekommen ist, dass das Electrometer über 250<sup>se</sup> Ausschlag gab, was einer electromotorischen Kraft von etwa 5 D. entsprechen würde. Mit Magnesium, welches keine besseren Resultate versprach, habe ich keine Versuche angestellt.

Hr. Exner gibt an, dass auch Kohle|Brom|Platin eine Kette bilden, in welcher Platin negativer Pol ist; ihre electromotorische Kraft soll 0,04 D. sein, woraus Hr. Exner die Bildungswärme von Platinbromür berechnet. Da ich in meinen Elementen immer Platin anstatt der Kohle benutzt habe, so wäre nach diesen Beobachtungen des Hrn. Exner noch eine Correction an meinen Messungen anzubringen gewesen, damit ich aus ihnen die electromotorische Kraft von Combinationen, in denen nur ein chemischer Process verläuft (wie bei den Ketten, in denen Kohle positiver Pol ist), ableiten konnte. Ich habe diese Correction mit möglichster Sicherheit bestimmen wollen und zu diesem Zweck Elemente von folgender Form benutzt (Fig. 3).

Die Platindrähte  $a_1$  und  $a_2$  sind fest um die Kohleelectrode gewickelt;  $c$  ist der als andere Electrode dienende Platindraht. In die Kette wurde etwas Phosphorsäureanhydrid gebracht, das offene Ende zu einer Capillaren ausgezogen und dann, luftleer gepumpt, etwa 18 Stunden lang in einem Sandbade auf weit über 360° er-



Fig. 3.

wärmt; die allmählich noch sich entwickelnden kleinen Luftmengen wurden mittelst der Quecksilberluftpumpe immer wieder weggeschafft, übrigens wurde nicht abgewartet, bis die Kohle gar kein Gas mehr abgab. Nachdem die Kette mit trockener Luft von Atmosphärendruck gefüllt war, wurde der Widerstand der Kohle zwischen den beiden Platindrähten  $a_1$  und  $a_2$  bestimmt, dann erst Brom in die Kette aufgesogen und nun wie früher verfahren.

Nach dem Ueberdestilliren des Broms wurde sofort die electromotorische Kraft untersucht, und nachdem die Kohle mit Brom befeuchtet war, wiederum der Widerstand derselben zwischen den Drähten  $a_1$  und  $a_2$  bestimmt. Er fand sich genau gleich dem der trockenen Kohle, zum Beweis, dass zwischen dem Draht  $a_1$  und der Kohle sich keine Bromschicht angesammelt hatte. Die Combination musste also eine electromotorische Kraft zeigen, welche den Contacten  $C|Br|Pt$  entsprach, und es war nicht zu befürchten, dass man etwa  $Pt|Br|C|Br|Pt$ , welches stets gleich Null sein müsste, beobachtete. Trotzdem ergab sich die electromotorische Kraft innerhalb der möglichen Ablesungsfehler gleich Null, d. h. jedenfalls kleiner als 0,002 bis 0,001 D., während Hr. Exner 0,040 D. gefunden hat. Versuche, in derselben Weise angeordnet, mit reinem, sibirischem Graphit misslingen, weil der ausgepumpte und getrocknete Graphit in Berührung mit Brom wie ein Schwamm aufschwoll und zerfiel. Härterer, d. h. mit Thon untermengter Bleistiftgraphit (Nr. 3) zerfiel zwar nicht, zerriss aber an der Stelle  $a_2$ . Ich bin daher wieder zu Retortenkohle zurückgekehrt und habe, um mich Hrn. Exner's Versuchsform mehr anzuschliessen, mit käuflichem, aber trockenem Brom einige Versuche gemacht. Dasselbe befand in sich einer aufrecht stehenden, oben offenen Röhre, durch deren Boden ein Platindraht hindurchging. Die Retortenkohle war nicht besonders ausgeglüht. Beim ersten Eintauchen derselben zeigte sich eine geringe Potentialdifferenz, und zwar so, als ob die Kohle negativer Pol eines Elementes wäre (Diaphragmenstrom?), während sie nach Hrn. Exner positiver Pol sein sollte. In der That wurde sie zum positiven Pol, als man die Kohle heraus-



genommen, das an ihr haftende Brom hatte verdampfen lassen und sie nun wieder eintauchte. Wenn man dies einigemal wiederholte, so wuchs die Potentialdifferenz bis zu einem Grenzwerte, der nur wenig unterhalb derjenigen electromotorischen Kraft gelegen ist, die man erhält, wenn die Kohle vor ihrem Eintauchen mit etwas destillirtem Wasser befeuchtet wird. Die ganze Erscheinung erklärt sich daraus, dass die Kohle beim Verdampfen des Broms, wie man direct fühlen kann, sich stark abkühlt und dabei mit Wasserdampf beschlägt. Daher bekommt man auch an verschiedenen Tagen verschiedene Werthe; z. B. erhielt ich in einer Beobachtungsreihe zu Anfang März den Maximalwerth 0,08 D.; mit denselben Materialien dagegen am 21. April, einem ausnahmsweise warmen und trockenen Tage (Temperatur im Schatten 22° C.) nur 0,04 bis 0,06 D., welche letzteren Werthe sehr nahe mit denen des Hrn. Exner übereinstimmen.

Ich gebe zur Illustration eine Beobachtungsreihe:

		Electr. Kraft (D = 100)
Kohle frisch eingetaucht . . . . .	— 0,6 . .	Pt pos. Pol
„ herausgenommen, wieder eingetaucht	— 0,2 . .	„ „ „
„ nochmals herausgen., „	+ 2,4 . .	„ neg. „
„ „ „ „	+ 3,0 . .	fällt in 15' auf 2,2
„ „ „ „	+ 8,0	
„ „ „ „	+ 8,0	
„ mit dest. Wasser befeuchtet . . .	+ 11,6	

Ich setze nach diesen Ergebnissen die electromotorische Kraft Pt|Br|C unbedenklich gleich Null und halte mich für berechtigt, die Werthe einer Kette Metall|Brom|Platin als identisch mit denen von Metall|Brom|Kohle anzusehen, d. h. die von mir für die früher angeführten Combinationen erhaltenen Werthe zu betrachten als das Maass der electromotorischen Kraft von Ketten, in welchen nur ein einziger electrochemischer Process vor sich geht.

#### VII. Die Combination Ag|Cl|C.

Ich habe endlich auch versucht, flüssiges Chlor an Stelle des Broms zu verwenden. An eine lange und weite Röhre



war eine engere, in der sich die Electroden (Ag und Pt) übereinander befanden, angeschmolzen. Die lange Röhre wurde nach der von Mohr gegebenen Vorschrift mit einem Gemenge von Kochsalz, Braunstein und saurem schwefelsauren Kali gefüllt; über dieser Mischung war ein Asbestpfropfen, darauf eine circa 40 cm lange Schicht Chlorcalcium und endlich wieder ein Asbestpfropfen angebracht. Die Mischung wurde in einem tiefen Wasserbad auf 80° C. erwärmt, die Stelle, wo das Chlor sich condensiren sollte, mit einer Kältemischung umgeben. Diese Methode ist sehr zu empfehlen. Es sammelte sich eine ziemlich grosse Quantität flüssiges und, soweit man sehen konnte, wasserfreies Chlor an (dasselbe greift, nebenbei bemerkt, Platin bei gewöhnlicher Temperatur stark an). Es war aber nicht möglich, Messungen anzustellen. In dem grossen, theilweise mit porösen Substanzen gefüllten Raum finden fortwährende Strömungen statt, und diese transportiren grosse Mengen von Electricität. Das flüssige Chlor ist aber ein so schlechter Leiter, dass die auf demselben sich verdichtende Electricität sich nicht sofort auf dem ganzen System Ag|Cl|Pt mit constantem Potential verbreitet; daher traten fortwährend beträchtliche Schwankungen im Stand des Electrometers ein; noch Stunden lang nach Entfernung der Mischung aus dem Wasserbade wuchs die Menge des flüssigen Chlors; nach einigen Tagen destillirte dasselbe wieder zurück.

Da Silber in Bromwasser gegen Platin dieselbe electromotorische Kraft (oder wenigstens sehr nahe) ergibt, wie in trockenem Brom; da ferner Silber in einer Lösung von Jod in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff einen Werth zeigt, der nur wenig von dem in trockenem Jod erhaltenen abweicht, so darf man nach Analogie wohl annehmen, dass auch Silber in Chlorwasser gegen Kohle (Platin wird wahrscheinlich davon angegriffen) denselben oder nahezu denselben Werth gibt wie in flüssigem Chlor. Ich habe diesen Werth bestimmt und gefunden:

$$\text{Ag} | \text{Chlorwasser} | \text{Graphit} = 97,1$$

$$\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Chlorwasser} | \text{Graphit} = 96,4.$$

## § 4. Polarisation der geschmolzenen Silberhaloide.

Eine Controle der electromotorischen Kräfte von Silber gegen Kohle in Brom, Jod und Chlor erhält man durch Bestimmungen der Polarisation der Silberhaloide zwischen nicht angreifbaren Electroden. Sollen aber die nach beiden Methoden gewonnenen Zahlen vergleichbar sein, so müssen die Polarisationsbestimmungen gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, da die Verbindungswärme  $q$  Function der Temperatur ist, nämlich:

$$q_t = q_{t_0} + \int_{t_0}^t (c_{12} - c_1 - c_2) dt,$$

worin  $c_1$  die spec. Wärme des einen Bestandtheils

$c_2$  " " " " zweiten "

$c_{12}$  " " " der Verbindung der Körper 1

und 2 bezeichnet.

Die spec. Wärmen sind auf chemisch äquivalente Mengen bezogen (also sog. Atom- resp. Molecularwärmen); in den Grössen  $c_n$  sind alle auf dem Intervall  $t_0$  bis  $t$  vorkommenden Wärmequantitäten, die wegen etwaiger Aenderung des Aggregatzustandes des Körpers  $n$  aufgenommen werden, mit einbegriffen zu denken.

Da  $(c_{12} - c_1 - c_2)$  für alle drei Körper positiv ist, so sollte die Verbindungswärme und damit die Polarisation, wenn auch nicht sehr bedeutend, zunehmen mit steigender Temperatur (z. B. bei AgCl um 0,035 D. bis zum Schmelzpunkt), speciell beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand sollte sie wegen der latenten Schmelzwärme plötzlich wachsen (um 0,056 D., wenn man sie nur gleich  $\frac{1}{4}$  von derjenigen des Wassers, die von vielen Salzen nahezu erreicht wird, setzt).

Hr. Exner hat in einer früheren Untersuchung auch die Polarisation in geschmolzenem Chlor-, Brom- und Jodsilber bestimmt. Er sagt darüber: Die Substanzen „wurden in einem Porzellanschälchen geschmolzen und in diesem Zustande zwischen reinen Graphitelectroden der Electrolyse



unterworfen.“<sup>1)</sup> Zur Berechnung benutzt Hr. Exner die Verbindungswärmen bei gewöhnlicher Temperatur und findet zwischen den so berechneten und den beobachteten Zahlen eine befriedigende Uebereinstimmung. Bei welcher Temperatur die Polarisirung bestimmt wurde, darüber sagt Hr. Exner nichts; dagegen theilt er an einem anderen Orte mit, dass ein ganz langsames Umlegen des Commutators genüge, um noch den ganzen Betrag der Polarisirung zu finden<sup>2)</sup>; obschon ich nirgends deutlich ausgesprochen finde, ob Hr. Exner constante Ablenkungen oder erste Ausschläge seines Electrometers beobachtet hat, so glaube ich doch, das erstere annehmen zu müssen, da Hr. Exner sagt: „Dabei kann man selbstverständlich den Apparat (den Commutator), wirklich als Wippe mit schnellem Wechsel benutzen, wenn es etwa durch zu rasches Abnehmen der Polarisirung selbst im ungeschlossenen Kreise nöthig werden sollte.“

1. Chlorsilber. — Wenn ich das Salz im geschmolzenem Zustande erhielt, während die Polarisirung bestimmt wurde, so fiel während der Zeit, welche das Electrometer zur Beruhigung seiner Schwingungen gebrauchte, die Polarisirung sehr stark; die Zahlen wurden sehr inconstant, ihre Wahl willkürlich. Erste Ausschläge konnte ich nicht benutzen, da durch das Umlegen meiner Wippe (eine Pohl'sche Wippe aus eisernen, mit Quecksilber gefüllten und in Paraffin eingesetzten Näpfen) momentane Ladungen des Electrometers entstanden; diese blieben auf demselben, wenn die Quadranten nicht leitend verbunden wurden; daher konnte ich auch nicht das Electrometer durch eine momentane Verbindung mit der polarisirten Zelle laden, dann den Electrometerkreis wieder öffnen und nun die Einstellung der Electrometernadel abwarten. Es wurde daher in folgender Weise verfahren: Durch das Chlorsilber, welches in einem kleinen Porzellantiegel geschmolzen war, ging der Strom von zwei bis drei Bunsen'schen Elementen; es wurde dann die Flamme unter dem Tiegel weggezogen, sodass sich das Salz abkühlte, der

1) F. Exner, Wied. Ann. 6. p. 357. 1879.

2) F. Exner, Wied. Ann. 5. p. 392. 1878.



Strom aber solange geschlossen gehalten, bis das Salz erstarrt war. Erst dann wurde er unterbrochen und die polarisirte Zelle mit dem Electrometer verbunden. Als Kathode diente ein Silberblech, um sicher wenigstens an dieser Electrode die günstigsten Bedingungen zu haben. Da ferner Chlorsilber beim Schmelzen leicht etwas metallisches Silber in Form einer dünnen Haut an der Oberfläche ausscheidet, so wurde ein Strom trockenes Chlorgas über das geschmolzene Salz geleitet und anfangs während der Polarisationsbestimmungen unterbrochen, später auch während derselben darüber geleitet. Ich denke, günstigere Bedingungen, um das Maximum der Polarisation zu erhalten, sind nicht herzustellen. In der That erhält man unter solchen Umständen Werthe für die Polarisation, welche längere Zeit hindurch nicht abfallen, vielmehr während der Abkühlung des Salzes noch steigen, und so deutlich, trotz des zeitlichen Abklingens, die Zunahme der Polarisation mit abnehmender Temperatur zeigen. Im geschmolzenen, nicht electrolysirt Salz zeigten beide Electroden keine merkliche Potentialdifferenz.

Ich gebe zunächst einige Zahlen, welche zeigen, welche niedrigen und schwankenden Werthe man erhält, wenn der polarisirende Strom noch kurz vor dem Erstarren unterbrochen wird, oder wenn man gar im geschmolzenen Salz die Bestimmungen zu machen versucht.

Beide Electroden aus Graphit; bei Stromöffnung Flamme weggenommen 76,5  
 " " " " ; Strom bis zum Erstarren hindurch . . . 81,3  
 Eine Electrode Ag; andere Graphit; Strom kurz vor Erstarren geöffnet 60,8

#### Neue Portion Chlorsilber.

Kathode: Ag; Anode: sibirisch. Graphit; Strom bis z. Erstarren hindurch 86,3  
 " " " " ; Salz nicht erstarren gelassen . 31,5  
 " " " " ; Strom bis z. Erstarren hindurch 88,1

Auf diesem Wege sind also keine brauchbaren Zahlen zu erhalten. Unterbricht man aber den polarisirenden Strom erst, wenn das Salz vollständig erstarrt ist, und lässt es sich dann auf Zimmertemperatur abkühlen, so erhält man constante Werthe, wie die folgenden Zahlen zeigen.

{ Chlor über das geschmolzene Salz geleitet.  
 { Polarisirende Kette: 3 Bunsen.  
 { Kathode: Ag; Anode: sibirischer Graphit.

Strom bis zum Erstarren hindurch; gleich nach Erstarren . . . .	83,4
Nach vollständigem Erkalten . . . .	97,4
Strom bis zum Erstarren hindurch; gleich nach Erstarren . . . .	88,7
Nach vollständigem Erkalten . . . .	99,3
Strom bis zum Erstarren hindurch; gleich nach Erstarren . . . .	89,0
Nach vollständigem Erkalten . . . .	98,7
Strom erst etwas nach dem Erstarren geöffnet . . . . .	93,8
Nach vollständigem Erkalten . . . .	99,0

Die höchsten Zahlen für die Polarisation, nachdem das Salz vollständig erkaltet war, geben also 99 und stimmen mit den für die Kette Ag | AgCl | Chlorwasser | Kohle gefundenen Werthen (96 bis 97) sehr nahe überein. Hr. Exner hat 117 gefunden, 121 berechnet.

2. Bromsilber. — Es wurde der Strom hindurchgelassen, bis das Salz vollständig erstarrt war; ich gebe den Werth, welchen das Electrometer anzeigte, sobald seine Schwingungen beruhigt waren, dahinter den Maximalwerth nach vollständiger (oder fast vollständiger) Abkühlung. Die Kathode bestand aus Silber, die Anode aus Graphit.

Erste Einstellung	Maximum	Erste Einstellung	Maximum
72,3	77,9	—	77,0
74,5	—	73,2	—
73,4	—		

Hr. Exner hat 90 beobachtet, 93 berechnet.

3. Jodsilber. — Der Strom wurde anfangs nach dem vollständigen Erstarren des Salzes unterbrochen, die Polarisation aber bestimmt, während das Salz noch warm war. Sie fand sich: 44,6; 44,6; 41,5.

Das Salz leitet auch im festen Zustande so gut, dass längere Zeit nach dem Erstarren ein ganz unempfindliches Galvanoskop (5 S.-E. Widerstand, unastatische Nadel) noch deutliche Ablenkungen (kurz nach dem Erstarren noch 15°) anzeigte. Es wurde daher immer wieder nach der Ablesung des Electrometers der polarisirende Strom geschlossen, wäh-



rend das Salz sich weiter abkühlte, und dann die Polarisation wieder von neuem bestimmt. Es fanden sich folgende Zahlen:

Polarisation berechnet aus		Polarisation berechnet aus	
erster Einstellung, bald nach Erstarren	Maximalablenkung nach Erkalten	erster Einstellung, bald nach Erstarren	Maximalablenkung nach Erkalten
41,5	58,9	40,4	62,9
48,4 <sup>1)</sup>	—	39,8	—
46,3	58,1 (nach 7 Min.)	38,7	—
41,0	(64,7)	41,9	—

Die Zahlen zeigen die sehr starke Aenderung der Polarisation mit der Temperatur; sie sind noch aus einem anderen Grunde von Interesse. Ich habe die Vermuthung ausgesprochen, dass man die Wärmetönungen von Metall mit gasförmigem Jod in die Rechnung einführen müsse; man würde sonst zu dem sonderbaren Resultate kommen, dass (Ag, J) mehr electricische Energie liefert als seiner Wärmestönung äquivalent ist. Bei höheren Temperaturen ist nun offenbar die Verbindungswärme mit gasförmigem Jod einzuführen; wäre bei niederer Temperatur die Verbindungswärme mit festem Jod zu nehmen, so müsste während des Abkühlens bei 200, resp. 127° (200° ist der Siedepunkt, 127° der Schmelzpunkt des Jods) die Polarisation plötzlich abnehmen. Dies ist nicht der Fall; die Polarisation steigt fortwährend, scheint sogar bei derjenigen Temperatur, wo die Umwandlung des Jodsilbers in die krystallinische Modification (145°C.) erfolgt, stark zu wachsen und geht auch dann noch, d. h. durch die Temperatur des schmelzenden Jods, zu stetig wachsenden Werthen fort. Ich gebe ein Beispiel. In der ersten Horizontalreihe steht die Ablenkung, welche der polarisirende Strom am Multiplicator hervorbrachte; sie gibt ein ungefähres Maass für die Temperatur; in der zweiten Horizontalreihe findet sich die constante Ablenkung, welche das Electrometer für die Grösse der Polarisation angab; in der dritten die Polarisation ( $D = 100$ ). Die Ablenkung 0° des Multiplicators tritt ein ungefähr bei derjenigen Temperatur, bei welcher

1) Etwas später als die Zahl der ersten Reihe bestimmt.



das Jodsilber in die krystallinische Modification übergeht<sup>1)</sup> (140 bis 150° C.).

	Gleich nach Erstarren	Polarisirender Strom von Neuem geschlossen				
		$J = 15^\circ$	$J = 4^\circ$	$J = 0^\circ$	2 Min.	18 Min. später
Electr.	19,5 <sup>sc</sup>	22,8 <sup>sc</sup>	24,3 <sup>sc</sup>	25,0 <sup>sc</sup>	28,4 <sup>sc</sup>	30,6 <sup>sc</sup>
Pol.	41,0	48,0	51,0	52,6	59,8	64,4

Hr. Exner hat 54 beobachtet, 56 berechnet; der von mir beobachtete Werth liegt ausnahmsweise einmal höher als der des Hrn. Exner; freilich liegt mein Beobachtungswerth auch über dem theoretischen.

#### § 5. Vergleichung meiner Resultate mit denen des Hrn. Exner.

Soweit meine Versuche sich auf diejenigen des Hrn. Exner beziehen, ergibt sich Folgendes:

1. Qualitativ. Die Schlussfolgerungen des Hrn. Exner sind von ihm nicht allein nicht bewiesen, sondern auch geradezu falsch. Wenn Hr. Exner sagt: „Es ist gegenwärtig kein Fall bekannt von chemischer Action ohne Electricitätsentwicklung und ebensowenig einer von Electricitätsentwicklung ohne chemische Action“, so ist dies unrichtig; im Gegentheil, es sind und zwar fast unzählige Fälle bekannt von Electricitätsentwicklung ohne chemische Action (wohlbemerkt, ohne chemische Action im Sinne des Hrn. Exner) und umgekehrt Fälle von sehr starker chemischer Action ohne Electricitätsentwicklung. Wenn er ferner sagt, wolle man das Spannungsgesetz aufrecht erhalten, so müsse man annehmen, dass diesem Gesetz die verschiedenartigsten, nach der seitherigen Auffassung gar nicht mehr zu charakterisirenden Körper folgten, so muss man wirklich auf den Verdacht kommen, es sei Hrn. Exner niemals klar geworden, dass es lediglich darauf ankommt, ob die betreffenden Körper mit oder ohne Electrolyse leiten. Was speciell seine

1) Ich weiss dies aus Untersuchungen von Hrn. W. Kohlrausch. vgl. den folgenden Aufsatz in diesem Heft.

Versuche betrifft, so habe ich im Vorstehenden nachgewiesen, dass der Potentialsprung, welcher durch gewisse binäre Verbindungen ( $\text{ZnJ}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ , die in vollständig wasserfreiem Zustande nicht electrolytisch leiten) in einem geschlossenen Leiterkreise hervorgerufen wird, umsomehr der Null sich nähert, je vollkommener diese Stoffe vom Wasser befreit sind.

2. Quantitativ. a) Zwischen den Beobachtungsergebnissen des Hrn. Exner, die Polarisation geschmolzener Silberhaloide betreffend, und seinen Bestimmungen über die electromotorische Kraft von Silberhalogenketten könnte der unbefangene Urtheilende leicht einen Widerspruch erblicken wollen. Nimmt man aber auch an, Hr. Exner habe, ohne etwas davon zu erwähnen, in beiden Fällen bei gewöhnlicher Temperatur gemessen, sodass ein derartiger Widerspruch zwischen seinen eigenen Beobachtungsergebnissen nicht besteht, so bleibt doch noch ein solcher zwischen seinen Resultaten und den meinigen. Für die Polarisation von  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$  hat Hr. Exner Werthe gefunden, welche mit seinen berechneten gut übereinstimmen und viel grösser sind, als die von mir erhaltenen; nun habe ich aber unter denjenigen Bedingungen gearbeitet, welche die überhaupt erreichbaren höchsten Werthe liefern müssen. In der That geht bei  $\text{AgJ}$  mein Werth auch erheblich über den von Hrn. Exner gefundenen. Diese Widersprüche zwischen unseren Beobachtungsergebnissen werden hoffentlich durch detaillirtere Mittheilungen des Hrn. Exner bald aufgeklärt werden. Es ist dies um so leichter, als es sich z. B. bei Chlorsilber um einen Körper handelt, dessen absolut reine Darstellung so wenig Schwierigkeiten bietet, dass Verschiedenheit des Materials vollständig ausgeschlossen werden kann.

b) In anderen Fällen (z. B. Ketten von  $\text{Ag|J}$ ;  $\text{Ag|Br}$ ;  $\text{Pb|Br}$ ) sind die Angaben des Hrn. Exner fehlerhaft; wie ich vermuthe, weil seine Materialien nicht rein waren.

c) In noch anderen Fällen (Ketten aus  $\text{Zn|Br}$ ;  $\text{Zn|J}$ ) hat Hr. Exner vollständig falsche Werthe erhalten, weil er den Wasserdampf der Luft nicht ausgeschlossen hat. Ein eigenthümliches Zusammentreffen von Verunreinigungen hat



Hrn. Exner Werthe geliefert, welche mit seiner Theorie theilweise absolut, theilweise fast vollkommen übereinstimmen. Etwas mehr oder etwas weniger Verunreinigung würde die Werthe nach der einen oder anderen Seite von seinen theoretisch berechneten entfernt haben.

d) In anderen Fällen (Pt|Br|Kohle) habe ich seine Beobachtungen gleichfalls nicht bestätigen können, wenn die Materialien nur einigermaßen sorgfältig behandelt wurden, nämlich wenn die Kohle lufttrocken war. Dagegen geben dieselben Materialien Spannungsdifferenzen von dem Sinn und der Grösse der von Hr. Exner beobachteten, wenn man sie absichtlich störenden Einflüssen (Niederschlag von atmosphärischem Wasser durch die Verdunstungskälte des Broms) aussetzt, denen sie Hr. Exner nach der Art, in der er experimentirt hat, unabsichtlich wahrscheinlich ausgesetzt hat.

e) Nur in einigen Fällen (nämlich da, wo Hr. Exner selbst Differenzen von seiner Theorie angibt) habe ich, wenigstens qualitativ, seine Beobachtungen bestätigt gefunden; und auch hier sind die Abweichungen der Beobachtungen von Hr. Exner's Theorie viel grösser, als er glaubt; die chemischen Processe, welche thatsächlich stattfinden, sind andere und mit fast der doppelten Wärmetönung verlaufende, als die von Hr. Exner vorausgesetzten. Obschon dies füglich niemand bezweifeln kann, werde ich im zweiten Theile dieser Arbeit es zu allem Ueberflusse auch noch experimentell nachweisen.

Hrn. Exner hat sich wiederholt die Frage aufgedrängt, und er hat sie auch wiederholt abdrucken lassen: „Wie lange wird es wohl dauern, bis die Anhänger der Contacttheorie zugeben werden, dass die übrigen Leiter eben nur deshalb dem sogenannten Spannungsgesetze zu gehorchen scheinen, weil bei ihnen aus Mangel an chemischer Action überhaupt keine Spannungsdifferenzen auftreten?“

Hier dürfte Folgendes zu berücksichtigen sein: Für galvanische Ketten sind wir auf Grund der mechanischen Wärme-



theorie a priori berechtigt, nach einer numerischen Beziehung zwischen den Wärmetönungen und der electromotorischen Kraft der Kette zu fragen. Die electromotorische Kraft der Kette kann aus einem einzigen, sie kann auch — und dies ist die gewöhnliche Auffassung — aus mehreren Summanden bestehen, das Potentialgefälle der offenen Kette also nur an einer Stelle oder an mehreren liegen. Ob ersteres oder letzteres der Fall ist, darüber lehren die Beziehungen zwischen Wärmetönung und electromotorischer Kraft — sie mögen sein, wie sie wollen — nichts; ebenso ist es eine durchaus müssige Frage, ob der chemische Process die Ursache oder die Folge des Stromes sei. Die alte Streitfrage, ob Contactelectricität existire, bezieht sich also lediglich auf Leiter I. Classe. Ob durch Berührung solcher Potentialdifferenzen entstehen, darüber lässt sich, da sie eben dem Spannungsgesetze folgen, d. h. da man durch ihren Contact nicht dauernd Arbeit gewinnen kann, auch qualitativ a priori gar nichts sagen. Eine Zink- und eine Kupferplatte, welche durch ihren Contact geladen sind und nun, etwa ihrer Anziehung folgend, Arbeit leisten, befinden sich in demselben Falle, wie ein Stück Eisen und ein permanenter Magnet. Diese können auch einmal, resp. nach  $n$ -maliger Entfernung durch Zufuhr äusserer Arbeit auch  $n$ -mal diese Arbeit leisten und könnten daher als Ueberträger von Arbeit für dynamoelectrische Arbeitsmaschinen ebenso wesentlich sein, wie vielleicht der Contact  $\text{Zn}|\text{Cu}$  für eine Kette. Wenn man nun mit Hrn. Exner annehmen will, dass die Electricität, welche beim Contact von Metallen beobachtet wird, nur entstehe auf Kosten von Oxydationswärme, so ist dies, soweit sich a priori etwas sagen lässt, ungefähr ebenso, als wenn man sich vorstellen wollte, der permanente Magnet leiste seine Arbeit, etwa indem er sich oxydire, auf Kosten dieser Oxydationswärme. In einer solchen Annahme könnte man füglich keinen Nonsens sehen. Es würde sich nur um den Nachweis handeln, und dieser würde ebenso vollständig und ausschliesslich auf den Boden des Experimentes fallen, wie der Beweis für die von Hrn. Exner behaupteten Sätze. Wenn daher die von Hrn. Exner als „Contacttheoretiker“ be-

nannten Physiker seinen Ansichten nicht beistimmen, so darf Hr. Exner ihrer Ueberlegung keinen Vorwurf machen; ich glaube vielmehr, man muss annehmen, dass ihnen seine experimentellen Beweise nicht bindend erscheinen. Mir steht, Mangels eigener Erfahrung auf diesem Gebiete, kein Urtheil zu. Sofern aber die Frage des Hrn. Exner entsprang aus seinen Versuchen, welche im vorstehenden Aufsatz besprochen sind, so darf ich mich einer nochmaligen zusammenfassenden Antwort wohl enthalten.

## II. Theil.

### Ueber den electromotorischen Nutzeffect chemischer Processe.

#### § 6. Ketten mit Salzlösungen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungsdaten geben: 1) direct den electromotorischen Nutzeffect einzelner chemischer Processe (wie  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  etc.) d. h. denjenigen Bruchtheil der Verbindungswärmen, welcher in Stromenergie verwandelt wird; 2) geben sie die Grundlage, um durch Erweiterung der Beobachtungen auch den Nutzeffect von chemischen Processen, bei welchen noch ein Lösungsmittel in Betracht kommt, zu ermitteln. Es sei z. B. gemessen die electromotorische Kraft der Kette  $\text{Ag}|\text{AgBr}|\text{ZnBr}_2\text{aq}|\text{Zn}$  und gleich 80 gefunden; dann wären folgende Gleichungen gegeben:

$$x(\text{Zn}, \text{Br}_2, \text{aq}) - y(\text{Ag}_2, \text{Br}_2) = 80$$

$$y(\text{Ag}_2, \text{Br}_2) = 84$$

$$\text{Daher } x(\text{Zn}, \text{Br}_2, \text{aq}) = 164$$

$$\text{Nun ist } (\text{Zn}, \text{Br}_2, \text{aq}) = 182; \text{ daher } x = 0,92.$$

Ich habe daher noch die electromotorische Kraft einer Anzahl von Elementen bestimmt, in welchen der eine Electrolyt resp.  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  war. Alle diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich. Die Silberhaloide umgaben als ein feines, in ein Glasröhrchen festgestampft Pulver die Silberelectrode, oder aber sie waren in einer ohlensäureatmosphäre an dieselbe angeschmolzen. Die



Quecksilberhaloide lagen meist als eine mehrere Millimeter dicke Schicht auf dem Quecksilber, das als eine Electrode diente, und waren von der darüber stehenden Salzlösung durchdrungen. In den folgenden Tabellen ist wiederum stets der negative Pol der Combination vorangestellt; Daniell ist = 100 gesetzt.

I. Ketten mit Silberchlorid<sup>1)</sup> und Quecksilberchlorür.

	Electromot. Kraft	
	Electrom.	Multipl.
Zn   ZnCl <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   HCl   AgCl   Ag . . . . .	96,3	97,9
Zn   ZnCl <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   HCl   AgCl   Ag . . . . .	99,0	99,2
	98,1	—
Zn   ZnCl <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   AgCl   Ag <sup>2)</sup> . . . . .	95,9 bis 92,2	—
Cd   CdCl <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   HCl   AgCl   Ag . . . . .	62,4	60,6
Fe   FeCl <sub>2</sub>   HCl   AgCl   Ag . . . . .	53,8	56,5
Cu   CuCl <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   HCl   AgCl   Ag . . . . .	2,2	1,9
Ag   AgCl   HCl   AuCl <sub>3</sub>   Au <sup>3)</sup> . . . . .	73,1	74,9!
	—	72,5
Ag   AgCl   HCl   PtCl <sub>4</sub>   Pt <sup>4)</sup> . . . . .	55,6	53,6
Zn   ZnSO <sub>4</sub>   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   HCl   AgCl   Ag . . . . .	93,2	—
Cd   CdSO <sub>4</sub>   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   HCl   AgCl   Ag . . . . .	61,8	—
Zn   ZnCl <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg . . . . .	96,0	95,3
Cd   CdCl <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg . . . . .	69,0	69,7

II. Ketten mit Silberbromid<sup>5)</sup> und Quecksilberbromür.

	Electromot. Kraft	
	Electrom.	Multipl.
Zn   ZnBr <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   AgBr   Ag . . . . .	79,9	82,3
Cd   CdBr <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   AgBr   Ag . . . . .	53,3	50,6
nach 24 Stunden	53,1	—

1) Das Chlorsilber war mit Wasser befeuchtet in ein Röhrchen gestopft, welches die Silberelectrode enthielt.

2) Das Chlorsilber ist mit ZnCl<sub>2</sub>-Lösung durchdrungen; 92,2 ist der Werth nach 24 Stunden.

3) 3,9 g metallisches Gold in 100 g Lösung.

4) Die Lösung hat 7% metallisches Platin.

5) Silberbromid umgibt als festgestampft Pulver die Electrode.



(Fortsetzung von Tab. II.)

	Electromot. Kraft	
	Electrom.	Multipl.
Pb   PbBr <sub>2</sub> ges. Lsg.   AgBr   Ag . . . . .	38,5 bis 40,4	43,2 bis 43,8
Cd   CdBr <sub>2</sub> $\frac{1}{2}$   Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>   Hg . . . . .	68,1 bis 69,4 62,2 <sup>1)</sup>	73,7 —
Ag   AgBr   Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>   Hg . . . . .	61,5 7,4 bis 9,3 <sup>2)</sup>	— —

III. Andere Ketten mit Silberbromid.<sup>3)</sup>

	El. Kr. bestimmt mit Electrometer	
	K	K $\pm$ D
Zn   ZnSO <sub>4</sub> $\frac{1}{2}$   AgBr   Ag . . . . .	92,9	93,2
Zn   ZnSO <sub>4</sub> $\frac{1}{2}$   AgBr   Ag . . . . .	87,6	90,8
Zn   ZnBr <sub>2</sub>   AgBr   Ag <sup>4)</sup> . . . . .	84,7	86,5
Cd   CdSO <sub>4</sub> $\frac{1}{2}$   AgBr   Ag . . . . .	55,4	56,7
	54,3	55,6
Pb   PbBr <sub>2</sub> ( $\frac{1}{2}$ gesättigt)   AgBr   Ag . . . . .	35,2	33,9
	33,7	—
Ag   AgBr   CuSO <sub>4</sub> $\frac{1}{2}$   Cu . . . . .	6,7 <sup>5)</sup>	7,1
	4,7	—
Ag   AgBr   PtCl <sub>4</sub>   Pt <sup>6)</sup> . . . . .	60,6	60,0
	61,4	—
Ag   AgBr   AuCl <sub>3</sub>   Au <sup>7)</sup> . . . . .	72,8	68,1
	68,4	68,3

1) Das Quecksilberbromür sass als eine sehr feste Masse auf dem Quecksilber. Es hatte sich auf trockenem Wege auf demselben gebildet.

2) Alle Substanzen sind trocken, AgBr war geschmolzenes, kaltes. Ag ist, trotz kleinerer Wärmetönung, negativer Pol. Aus Ag | Br | Pt und Hg | Br | Pt berechnet sich 12. Die Kette hat sehr schlechte Leitung.

3) Die Silberelectrode war in Bromsilber, das in einem nach unten verengten Röhrchen geschmolzen war, eingesetzt. Die Stromleitung erfolgte also durch eine Schicht kaltes, trockenes Bromsilber, daher konnten mit dem Multiplikator keine Messungen angestellt werden.

4) Die Zinkbromidlösung war aus Zn, Stas'schem Brom und Wasser hergestellt; sie enthielt Zinkoxybromid.

5) Ag negativer Pol.

6) 7% Metall in Lösung.

7) 3,9% Metall in Lösung.

IV. Ketten mit Silberjodid<sup>1)</sup> und Quecksilberjodür.

	Electromot. Kraft	
	Electrom.	Multipl.
Zn   $\text{ZnJ}_2 \frac{1}{2}$   AgJ   Ag . . . . .	58,0	58,8
Cd   $\text{CdJ}_2 \frac{1}{2}$   AgJ   Ag . . . . .	36,5	33,9
	35,0	—
Cd   $\text{CdJ}_2 \frac{1}{2}$   $\text{Hg}_2\text{J}_2$   Hg . . . . .	44,5	44,2
	—	44,5

V. Andere Ketten mit Silberjodid.<sup>2)</sup>

	El. Kr. bestimmt mit Electrometer	
	K	$K \pm D$
Zn   $\text{ZnSO}_4 \frac{1}{2}$   AgJ   Ag . . . . .	88	74
	—	79
Cd   $\text{CdSO}_4 \frac{1}{2}$   AgJ   Ag <sup>3)</sup> . . . . .	50,5	44,3
Pb   $\text{PbAc}_2 \frac{1}{2}$   AgJ   Ag . . . . .	25,1	25,5
	26,6	—
Ag   AgJ   $\text{CuSO}_4 \frac{1}{2}$   Cu . . . . .	14,6 <sup>4)</sup>	14,0
	10,7	—
Ag   AgJ   $\text{PtCl}_4$   Pt <sup>5)</sup> . . . . .	50,5	56,8
nach 15 Stunden	50,3	—
	49,9	44,5

Ich will hier noch den Beweis führen, dass man bei den im ersten Theil angeführten wasserfreien Elementen  $\text{Hg}|\text{Br}|\text{Pt}$  und  $\text{Hg}|\text{J}|\text{Pt}$  wirklich mit den Verbindungswärmen ( $\text{Hg}_2, \text{Br}_2$ ) und ( $\text{Hg}_2, \text{J}_2$ ) und nicht, wie Hr. Exner gethan hat, mit ( $\text{Hg}, \text{Br}_2$ ) resp. ( $\text{Hg}, \text{J}_2$ ) rechnen muss. In den Flüssigkeitsketten kamen die direct dargestellten Bromüre und Jodüre zur Verwendung; man kann aus den Zahlen für die Flüssigkeitsketten rückwärts die Arbeitsfähigkeiten von ( $\text{Hg}_2, \text{Br}_2$ ) und ( $\text{Hg}_2, \text{J}_2$ ) berechnen und mit den aus den trockenen Ketten

1) Das Jodsilber war in ein Röhrchen gestampft.

2) Die Silberelectrode in geschmolzenem und erkaltetem Jodsilber. Die Leitung ist daher schlecht, und ein Multiplicator war nicht zu gebrauchen.

3) Schlechte Leitung.

4) Ag negativer Pol.

5) 7% Platin in Lösung.

gefundenen Zahlen vergleichen. Dann ergeben sich z. B. aus den Tabellen die Zahlengleichungen:

$$\begin{aligned} x \cdot \text{CdBr}_2 - y \cdot \text{Hg}_2\text{Br}_2 &= 70 \\ x \cdot \text{CdBr}_2 - z \cdot \text{Ag}_2\text{Br}_2 &= 53,2 \\ z \cdot \text{Ag}_2\text{Br}_2 &= 84 \end{aligned}$$

Daraus berechnet sich  $y \cdot \text{Hg}_2\text{Br}_2 = 60,2$  für die nasse Kette; beobachtet ist für die trockene 58 bis 63; den Werth 63 halte ich für den wahrscheinlicheren (vgl. p. 614.) Bedenkt man, dass hier drei voneinander vollständig unabhängige Beobachtungsreihen benutzt sind, von denen sich zwei auf nasse Ketten, eine auf eine trockene beziehen, und dass der aus drei solcher Beobachtungsreihen berechnete Werth mit einem vierten wiederum durch unabhängige Messungen gewonnenen Werthe verglichen ist, so muss die Uebereinstimmung als eine sehr befriedigende bezeichnet werden, zumal, wie schon früher hervorgehoben, die Bestimmungen an der sehr schlecht leitenden Kette  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Br}_2|\text{Br}|\text{Pt}$  grosse Schwierigkeiten haben.

#### § 7. Grösse des electromotorischen Nutzeffects.

Ich gebe in den folgenden Tabellen für die einzelnen chemischen Processe an: 1) Die Wärmetönungen. Sie beziehen sich auf soviel Gramme Substanz als 2 g Wasserstoff electrochemisch äquivalent sind und sind ausgedrückt in halben Kilogrammcalthorien ( $\frac{1}{2}$  Cal.). 2) Die von dem betr. chemischen Process in electrische Energie, d. h. in mechanische Arbeit verwandelbare Wärmemenge, welche ich früher als Arbeitsfähigkeit des Processes bezeichnet habe; sie ist ihrer Bedeutung nach identisch mit der von Helmholtz<sup>1)</sup> als „freie Energie“ benannten Grösse. 3) Den electromotorischen Nutzeffect, d. h. die Arbeitsfähigkeit dividirt durch die Wärmetönung.

1) Helmholtz, Die Thermodynamik chemischer Vorgänge. Berl. Ber. Februar 1882.



## VI. Arbeitsfähigkeit und Nutzeffect der Chlormetalle.

	Wärme- tönung $q$	Arbeits- fähigkeit $a = x \cdot q$	Nutzeffect $x$
(Zn, Cl <sub>2</sub> , aq) . . . . .	225,6	195	0,86
(Cd, Cl <sub>2</sub> , aq) . . . . .	186,5	159,4	0,83
(Ag <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ) . . . . .	117,5	97	0,83
(Cu, Cl <sub>2</sub> , aq) <sup>1)</sup> . . . . .	125,4	99,2	0,79
(Fe, Cl <sub>2</sub> , aq) . . . . .	199,9	150,8	0,75
(Au, Cl <sub>2</sub> , HCl aq) . . . . .	42,4	24	0,57
(Hg <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ) . . . . .	165,2	94	0,57
(Pt, Cl <sub>2</sub> , HCl aq) . . . . .	84,6	41,4	0,49

## VII. Arbeitsfähigkeit und Nutzeffect der Brommetalle.

	Wärme- tönung		Arbeits- fähigkeit	Nutzeffect	
	Br fl.	Br gasf. <sup>2)</sup>		Br fl.	Br gasf.
(Zn, Br <sub>2</sub> , aq) . . . . .	181,9	197,9	167	0,92	0,84
(Cd, Br <sub>2</sub> , aq) . . . . .	148,8	164,8	138	0,91	0,84
(Ag <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> ) . . . . .	90,8	106,8	85	0,94	0,79
(Pb, Br <sub>2</sub> ) . . . . .	128,9	144,9	118	0,91	0,79
(Cu, Br <sub>2</sub> , aq) . . . . .	81,6	97,6	63	0,77	0,64
(Hg <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> ) . . . . .	136,6	152,6	63	0,46	0,41

## VIII. Arbeitsfähigkeit und Nutzeffect der Jodmetalle.

	Wärme- tönung		Arbeits- fähigkeit	Nutzeffect	
	J fest	J gasf. <sup>2)</sup>		J fest	J gasf.
(Zn, J <sub>2</sub> , aq) . . . . .	121,1	142,7	118	0,97	0,83
(Cd, J <sub>2</sub> , aq) . . . . .	87,9	109,5	92,5	1,05	0,84
(Ag <sub>2</sub> , J <sub>2</sub> ) . . . . .	55,2	76,8	95	1,08	0,86
(Hg <sub>2</sub> , J <sub>2</sub> ) . . . . .	96,9	118,5	60	1,09	0,78
			48	0,50	0,41

Ich bemerke noch Folgendes zu den Zahlen:

1) Die Zahl für die Arbeitsfähigkeit bezieht sich wahrscheinlich auf Kupferchlorür, mit welchem sich das Kupfer rasch überzieht. Die Wärmetönung wäre dann zu 131,6, der Nutzeffect = 0,75 zu setzen. Man wolle dies auch p. 639 und 640 beachten.

2) Die Differenz der Verbindungswärmen mit flüssigem und gasförmigem Brom resp. festem und gasförmigem Jod ist entlehnt Berthelot, Essai de mécanique chimique. 1. p. 379. Paris, Dunod. 1879.

1) Unter den Combinationen mit Jod kommen zwei Werthe vor, wo der Nutzeffect grösser als Eins ist, darunter einer, nämlich der auf  $\text{AgJ}$  bezügliche, wo man wohl nur einen einzigen chemischen Process annehmen kann. Dieses sonderbare Resultat fällt weg, der Nutzeffect wird kleiner als Eins, wenn man die Hypothese macht, dass man die Verbindungswärme mit gasförmigem Jod einzuführen habe. Beobachtungen über den Gang der Polarisation als Function der Temperatur, welche ich im ersten Theile der Arbeit gegeben habe, unterstützen diese Hypothese. Auch die in den vorstehenden Tabellen enthaltenen Zahlen scheinen zu ihren Gunsten zu sprechen. Rechnet man nämlich mit den Wärmetönungen für gasförmiges Jod und — consequenter Weise — auch gasförmiges Brom, so folgen sich die Chlor-Brom- und Jodmetalle, nach den Nutzeffecten geordnet, alle in derselben Reihenfolge, nämlich:  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $(\text{Au})$ ,  $\text{Hg}$ ,  $(\text{Pt})$ . Dies ist nicht mehr der Fall, wenn man mit den Zahlen für festes Jod, resp. flüssiges Brom rechnet.

2) Aus den Tabellen für die Arbeitsfähigkeiten berechnet sich durch einfache Subtraction die electromotorische Kraft von Combinationen, welche dasselbe Halogen enthalten.

3) Ich habe in meiner ersten auf den Gegenstand bezüglichen experimentellen Abhandlung<sup>1)</sup> einige Sätze ausgesprochen, deren Beweis ich für diese zweite aufgeschoben hatte. Diese Beweise will ich jetzt nachholen:

a) Ich sagte<sup>2)</sup>: „Es finden sich auch Ketten, für welche beobachteter und berechneter Werth leidlich übereinstimmen; z. B.  $\text{ZnCl}_2 | \text{PtCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2 | \text{AuCl}_3$ .“ Ich habe nun in der vorliegenden Abhandlung nachgewiesen, dass von  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{PtCl}_4$  der Nutzeffect nur etwa  $\frac{1}{2}$  ist, d. h. dass von den resp. Wärmetönungen 42 und 83 nur resp. 24 und 41 in Stromenergie verwandelt werden. Ich darf danach wohl annehmen, dass mein damaliger Zusatz: „Von diesen — den Ketten  $\text{ZnCl}_2 | \text{AuCl}_3$  und  $\text{ZnCl}_2 | \text{PtCl}_4$  — werde ich an einer anderen Stelle nachweisen, dass sie der sprechendste Beweis

1) Braun, Wied. Ann. **16**. p. 562—593. 1882.

2) l. c. p. 589.



gegen die Thomson'sche Theorie sind“ nunmehr gerechtfertigt ist.

b) Betreffs derjenigen Elemente, bei denen  $e > q_1 - q_2$  ist, sagte ich<sup>1)</sup>, „dass ich in einem zweiten Aufsatze noch eine Reihe vollständig einwurfsfreier Combinationen zu den schon unter den angeführten enthaltenen hinzufügen würde.“ Fast sämtliche Combinationen mit Quecksilberhaloiden gehören dahin; diese leiten für sehr schwache Ströme ohne Polarisation. Ich führe einige Zahlen an.

		beob.	berechn. nach W. Thomson	Differenz
Zn	ZnCl <sub>2</sub>   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg . . . . .	101	60,4	+41,4
Zn	ZnBr <sub>2</sub>   Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>   Hg . . . . .	104	45,3	+58,7
Zn	ZnJ <sub>2</sub>   Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>   Hg . . . . .	70	24,2	+45,8
Cd	CdCl <sub>2</sub>   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg . . . . .	65,4	21,3	+44,1
Cd	CdBr <sub>2</sub>   Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>   Hg . . . . .	75	12,2	+62,8
Cd	CdJ <sub>2</sub>   Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>   Hg . . . . .	44,5	- 9,0 *)	+53,5
Cu	CuBr <sub>2</sub>   Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>   Hg . . . . .	0	-55 *)	+55

Es hat keinen Zweck mehr, sich in weiteren Beweisen gegen die Thomson'sche Theorie zu ergehen. Ob die electromotorische Kraft einer Kette gleich, kleiner oder grösser als die nach Thomson's Theorie berechnete ist, hängt eben einfach ab von dem Werthe  $x_1 q_1 - x_2 q_2$ ; im allgemeinen wird die Kraft um so eher den Werth  $q_1 - q_2$  überschreiten, je kleiner  $x_2$ , und je grösser  $q_1$  ist. Nachdem ich zuerst auf die Möglichkeit solcher Ketten durch theoretische Betrachtungen geführt war, habe ich später die Existenz solcher Combinationen, bei denen  $e > q_1 - q_2$  ist, nachgewiesen, ohne dass ich den Einfluss beider Grössen  $q_1$  und  $q_2$  streng trennen konnte. Dies ist aber jetzt geschehen, und die Bedingungen für das Zustandekommen solcher Ketten sind hypothesenfrei klargelegt.

1) l. c. p. 591.

\*) Hg sollte negativer Pol sein, ist aber positiver, resp. keins von beiden.



§ 8. Der electromotorische Nutzeffect in seinen Beziehungen zur Dissociationstemperatur und zur Affinität.

Ich habe seither die Arbeitsfähigkeit eines chemischen Processes stets geschrieben als  $x \cdot q$  und, wenn  $q$  die Wärmetönung bezeichnete,  $x$  den electromotorischen Nutzeffect genannt. Ich habe ferner auch gesagt, dass  $x$  ein für jeden chemischen Process constanter echter Bruch sei, dessen Grösse von der Dissociationstemperatur abhängt. Es ist aber zu beachten, dass  $x$  nicht nur von der Dissociationstemperatur abhängt; um in dieser Beziehung keine Irrthümer herbeizuführen, scheint es mir am zweckmässigsten, einige Sätze aus meiner ersten den Gegenstand betreffenden (theoretischen) Abhandlung<sup>1)</sup> anzuführen. Dasselbst hatte ich (p. 204) die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes von der Temperatur  $t_0$  geschrieben:

$$D = (\text{Zn, O, SO}_3 \text{ aq}) f(t) - (\text{Cu, O, SO}_3 \text{ aq}) \varphi(t),$$

„wo  $f(t)$  und  $\varphi(t)$  unterhalb der Werthe liegen:

$$f(t) \text{ unterhalb } 1 - \frac{t_0}{T_1}, \quad \varphi(t) \text{ unterhalb } 1 - \frac{t_0}{T_2},$$

wenn  $T_1$  und  $T_2$  die höchsten bei dem chemischen Vorgang vorkommenden Temperaturen sind.“ (Eigentlich ist zu setzen  $q - \sum(t, \delta q) / T$ , wo  $\delta q$  die bei der höchsten Temperatur  $T$  eines elementaren Carnot'schen Processes aufgenommene und theilweise als Wärme von der niedrigeren Temperatur  $t$  abgegebene Wärmemenge bezeichnet; dabei ist  $q = \sum \delta q$ .)

Ich habe ferner p. 210 gesagt:

„Man wird aus diesen Gleichungen zu schliessen geneigt sein, dass die electromotorische Kraft der Combination  $\text{Cu} | \text{Zn} | \text{MeSO}_4 | \text{Cu}$  unabhängig sei von der Natur des Metalles Me. Doch ist dieser Schluss nicht zulässig. Denn wenn auch die Verbindungswärme  $(\text{Me, SO}_4)$  vollständig aus der Gleichung herausfällt, so kann 1) die stets eingehende

1) Braun, Wied. Ann. 5. p. 182. 1878. Der eingeklammerte Satz lautet an der citirten Stelle etwas anders.

und leider noch ganz unbekannte Temperaturfunction von der Natur des Electrolyten abhängen; 2) wird sicher die Wärmemenge ( $\text{Zn}, \text{SO}_4$ ) eine andere, wenn Zn sich vereinigt mit der Gruppe  $\text{SO}_4$ , je nachdem die letztere an andere Metalle gebunden ist, oder — um es hypothetisch auszudrücken — je nachdem die Gruppe  $\text{SO}_4$  einen grösseren oder kleineren anfänglichen Abstand von dem Zink hat (wobei die entgegengesetzt wirkende Affinität des Metalls Me gegen  $\text{SO}_4$  gleich Null gesetzt sein soll, da sie vollständig aus den Betrachtungen herausgeht).“

Im Anschluss an diese Sätze möchte ich, von meinen jetzt mitgetheilten Beobachtungen ausgehend, einige Bemerkungen machen:

1) Der electromotorische Nutzeffect ist keine reine Temperaturfunction, vielmehr geht auch noch die Art und Weise ein, wie die ganze Verbindungswärme sich auf den von mir vorausgesetzten (im allgemeinen umkehrbaren) Kreisprocess vertheilt. Nur ihre obere Grenze lässt sich als eine reine Temperaturfunction darstellen. Daher lässt sich auch nur im allgemeinen sagen, dass der Nutzeffect um so kleiner ausfällt, je niedriger die Dissociationstemperatur gelegen ist, und eine quantitative Prüfung ist zur Zeit nicht möglich. Qualitativ bestätigt sich aber diese Beziehung zur Dissociationstemperatur auf das Vollkommenste. In der That: alle diejenigen Verbindungen, deren Dissociationstemperatur wir erreichen können, haben sehr kleinen Nutzeffect; nämlich:

$\text{AuCl}_3$	$\text{PtCl}_4$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$\text{Hg}_2\text{J}_2$
0,57	0,49	0,57	0,41	0,41

Besonders die drei letzteren Verbindungen, welche gut charakterisirte Körper sind, scheinen mir beachtenswerth. Wäre der Gang ihrer Dissociation als Function der Temperatur bekannt, so könnte man vielleicht selbst die Curve des electrolytischen Kreisprocesses angenähert ermitteln.

2) Aus der Umkehrbarkeit des Processes habe ich früher<sup>1)</sup> geschlossen, dass „die Temperatur  $T$  in der That zur unteren Grenze die Zersetzung (Dissociations-) Tempe-

1) l. c. p. 202.



ratur des Electrolyten hat.“ Daraus lässt sich weiter folgern: Ist die Verbindungswärme nicht gross genug, um die entstehende Verbindung bis zur Dissociationstemperatur zu erhitzen, so leitet der betr. Körper metallisch. Dies müsste z. B. bei Schwefeleisen, Schwefelblei etc. der Fall sein, und es wäre damit auch das sonst so räthselhafte Verhalten derartiger binärer Verbindungen erklärt. Wenn solche Stoffe mit gesteigerter Temperatur aus metallischen Leitern in electrolytische übergingen, so würden sie von der Uebergangstemperatur an dem Faraday'schen Gesetz folgen können, aber trotzdem mit der Polarisation Null, weil dem Nutzeffect Null, ihre electrolytische Leitung anfangen und sich also ähnlich wie die Kette  $\text{CuBr}_2 | \text{Hg}_2\text{Br}_2$  verhalten, welche die electromotorische Kraft Null, dagegen die Wärmetönung 55 hat. Voraussichtlich würde ihre Polarisation aber mit steigender Temperatur zunehmen, um bei der Dissociationstemperatur wieder auf Null zurückzukommen. Man kann das Vorstehende auch so aussprechen: Alle electrolytisch leitenden Verbindungen werden sich bei der Entstehung aus ihren Ionen nicht sofort vollständig herstellen; die Vereinigung der Bestandtheile erfolgt vielmehr immer nur portionenweise, weil bei dem Verbindungsvorgange die Dissociationstemperatur erreicht wird. Electrolyte müssen dieses Verhalten zeigen, andere Verbindungen können es zeigen. So lässt sich a priori ein Versuchesresultat ableiten, welches Bunsen<sup>1)</sup> schon vor langer Zeit bei Knallgas entdeckt hat.

3) Es ist zu erwarten, dass die Nutzeffecte nicht nur von dem chemischen Process abhängen, sondern kleine Variationen zeigen, je nach der Natur des Lösungsmittels, selbst wenn dieses chemisch indifferent ist. In der That glaube ich, dass einzelne meiner Zahlen darauf hindeuten. Indessen können nur besondere Beobachtungen hierüber entscheiden. Jedenfalls wird man in erster und ziemlich grosser Annäherung den Nutzeffect als einen nur durch den chemischen Process bedingten constanten Bruch ansehen dürfen. Auch die in Satz 2) meines Citates ausgesprochene Methode, um

Bunsen, Pogg. Ann. 131. p. 161. 1867.



weiteren Aufschluss über thermochemische Vorgänge zu erhalten, dürfte, nachdem die Grundlage der ganzen Betrachtung sich in so guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung gezeigt hat, weitere Verfolgung lohnen. Sie lag ausserhalb des Zieles meiner Versuche.

Wenn man die verschiedenen Metalle bei der Berührung derselben mit Electrolyten, speciell mit den binären Verbindungen der betreffenden Metalle selbst, in eine Spannungsreihe zu ordnen versucht, so ergeben die vorstehend mitgetheilten Thatsachen das Folgende:

1) Eine solche Anordnung ist nur für den Fall möglich, dass beide Pole in Electrolyte tauchen, deren Säure dieselbe ist, also z. B. beide in Nitrate, oder beide in Chloride etc.

2) Es ist a priori nicht zu erwarten, dass die Reihen für die verschiedenen Säuren identisch werden, also z. B. die Reihenfolge für die Nitrate übereinstimmt mit derjenigen für die Chloride. In Wirklichkeit tritt aber doch sehr nahezu diese einfachere Beziehung ein.

3) Ordnet man die Metalle so, dass stets das vorausgehende negativer Kettenpol wird, wenn es einem der folgenden gegenüber gestellt wird, so stimmt diese Reihenfolge nicht überein mit derjenigen der Wärmetönungen, sondern mit derjenigen der Arbeitsfähigkeiten, der freien Energien; z. B. würde sein für die Chloride (resp. Chlorüre) in wässriger Lösung:

Reihenfolge der			
Wärmetönungen		Arbeitsfähigkeiten (Spannungsreihe)	
(Zn, Cl <sub>2</sub> , aq) . . .	225	(Zn, Cl <sub>2</sub> , aq) . . .	195
(Fe, Cl <sub>2</sub> , aq) . . .	200	(Cd, Cl <sub>2</sub> , aq) . . .	159
(Cd, Cl <sub>2</sub> , aq) . . .	192	(Fe, Cl <sub>2</sub> , aq) . . .	151
(Hg <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ) . . . .	165	(Cu, Cl <sub>2</sub> , aq) . . .	99
(Cu, Cl <sub>2</sub> , aq) . . .	125	(Ag <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ) . . . .	97
(Ag <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ) . . . .	117	(Hg <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> ) . . . .	94
$\frac{1}{2}$ (Pt, Cl <sub>4</sub> , HCl aq) .	85	$\frac{1}{2}$ (Pt, Cl <sub>4</sub> , HCl aq) .	41
$\frac{2}{3}$ (Au, Cl <sub>3</sub> , HCl aq) .	42	$\frac{2}{3}$ (Au, Cl <sub>3</sub> , HCl aq) .	24

Die folgende Tabelle gibt, nach der Grösse geordnet, eine

Schematische Uebersicht der Arbeitsfähigkeiten  
in  $\frac{1}{2}$  Cal.

$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{SO}_4$	$\text{N}_2\text{O}_6$	$\text{Ac}_2$	$\text{J}_2$
Zn 195	Zn 167	Zn 176 bis 136	Zn 160 bis 127	wahrscheinlich sehr nahe gleich den Nitraten	Zn 118
Cd 159	Cd 138	Cd 143 „ -104	Cd 133 „ 100		Cd 94
Fe 151	Pb 118	Fe 136 „ 95 <sup>1)</sup>	Pb 119 „ 85		Ag <sub>2</sub> 60
Cu 99	Ag <sub>2</sub> 85	Cu 76 „ 36	Cu 74 „ 40		Hg <sub>2</sub> 48
Ag <sub>2</sub> 97	Cu 63				
Hg <sub>2</sub> 94	Hg <sub>2</sub> 63				
$\frac{1}{2}$ Pt 41					
$\frac{1}{2}$ Au 24					

Für dasselbe Metall ist die Reihenfolge der Arbeitsfähigkeiten im allgemeinen:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_6$ ,  $\text{J}_2$ ; ob  $\text{Br}_2$  über  $\text{SO}_4$  steht oder darunter, ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen.

Die vorstehenden Reihen haben mir schon seit langer Zeit einen Schluss nahe gelegt, welcher mir beachtenswerth erscheint, und dessen weitere experimentelle Prüfung für die physikalische Chemie von Wichtigkeit sein dürfte. Ein Theil der Stoffe in der Spannungsreihe folgt sich nämlich entschieden in derselben Reihe, in welcher die Stoffe sich gegenseitig verdrängen, während nach den Verbindungswärmen, wäre das Berthelot'sche Princip der maximalen Arbeit richtig, es nicht der Fall sein dürfte; z. B. wird aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  trotz seiner grösseren Verbindungswärme Quecksilber durch Cu ausgefällt. Auch die Affinitäten von Platin und Gold einerseits, Kupfer und Silber andererseits gegen Chlor stehen in keinem Verhältniss zu den bezüglichen Wärmetönungen. Während ich es nach rein apriorischen Ueberlegungen wohl für möglich hielt, dass für die chemischen Umsetzungen thatsächlich entscheidend sei die Wärmetönung, da es sich

1) Infolge eines Versehens sind in meinem vorigen Aufsätze (Wied. Ann. 16. p. 593) für die Arbeitsfähigkeit von  $\text{FeSO}_4$  falsche Werthe angeführt; die richtigen Werthe sind:

$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$\text{FeSO}_4$	
$y$	$x$	$x \cdot q_1$
0	0,73	135,8
0,5	0,62	115,4
1	0,51	95



bei der Zersetzung einer Verbindung unter gleichzeitiger Bildung einer anderen um intramoleculare Vorgänge von wesentlich gleicher Beschaffenheit handelt, wurde ich allmählich durch die Thatsachen zu der Ueberzeugung gebracht, dass auch für die rein chemischen Umsetzungen entscheidend sei die mechanische Arbeitsfähigkeit eines chemischen Processes, sodass z. B., wenn auch die gesammte Wärmetönung eines Processes gleich Null ist, doch Umsetzung erfolgen kann, indem diejenige Verbindung entsteht, welche gegen Wärme stabiler ist. Auch die durch directe chemische Action, ohne Vermittelung eines Stromes verlaufenden Prozesse würden also in dem Sinne gehen, dass die Arbeitsfähigkeit der ganzen Materie abnimmt. In diese Auffassung, welche vor kurzem auch Helmholtz l. c. ausgesprochen hat, fügen sich bekannte andere Erfahrungen, z. B. die leichte Verdrängung von Ammoniak aus seinen Verbindungen ganz von selbst. Dem von Berthelot aufgestellten Princip, welches besser das der maximalen Wärmetönung heissen sollte, hätten wir dann ein anderes zu substituiren, welches mit mehr Recht den Namen Princip der maximalen Arbeitsfähigkeit führen könnte. Das Berthelot'sche Princip wäre ein Specialfall des letzteren; es würde nämlich gelten bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur, und die Abweichungen vom Berthelot'schen Princip müssten um so stärker hervortreten, je näher die Versuchstemperatur der Dissociationstemperatur der betreffenden Stoffe liegt. Die Spannungsreihe im Sinne der Chemiker würde aber damit gleichzeitig wieder vollständig in ihre Rechte eintreten: in einer richtig bestimmten Spannungsreihe müsste thatsächlich (nach dem dort üblichen Sprachgebrauch), der electro-positivere Bestandtheil jeden electro-negativeren aus der Verbindung verdrängen, und umgekehrt müsste der Verlauf derartiger chemischer Reactionen direct die relative Stellung der Metalle in der oben definirten Spannungsreihe bestimmen.

Obschon viele Erscheinungen zu Gunsten dieser Auffassung sprechen, so will mir doch scheinen, als ob chemische Thatsachen vorlägen (darunter auch solche, welche auf Verdrängung von Metallen durch andere Bezug haben), die



sich nicht in diese Form fügen. Ich kann daher das auf rein chemische Prozesse Bezügliche nur als eine Vermuthung bezeichnen, welche sich mir aufgedrängt hat, und auf welche ich bei dieser Gelegenheit hinweisen wollte.

Physikal. Inst. der Univ. Strassburg i. Els., Juli 1882.

# **VI. Das electriche Leitungsvermögen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber; von W. Kohlrausch.**

1. In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> habe ich aus dem Verlauf des electriche Leitungsvermögens der Schwefelsäure den von G. Wiedemann, Beetz, F. Kohlrausch und Grotrian wiederholt gezogenen Schluss von neuem bestätigt gefunden, dass für das electrolytische Leitungsvermögen die Zähigkeit der leitenden Substanz neben anderen Factoren in hohem Grade massgebend ist. Dieser Schluss scheint für die bisher in der erwähnten Richtung eingehender untersuchten Lösungen durchweg berechtigt zu sein. Ja sogar für die Hydrate der Schwefelsäure, die wir doch wohl kaum noch als Lösungen aufzustellen berechtigt sind, behält er seine Gültigkeit. Zähigkeit und electrolytischer Leitungswiderstand zeigen hier einen durchweg ähnlichen Gang.

Aber auch nur für Lösungen ist bisher die Gültigkeit dieser Regel höchst wahrscheinlich gemacht. Dagegen wissen wir aus Arbeiten von Hittorf<sup>2)</sup>, von F. Braun<sup>3)</sup> und von E. Wiedemann<sup>4)</sup>, dass z. B. für Haloide und Sulfide von Metallen und Metalloiden unsere Regel von dem Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Leitungsvermögen ihre Gültigkeit theilweise verliert. Durch neuere gelegentliche Beobachtungen von Hrn. Braun<sup>5)</sup> bin ich dazu gekommen, die

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 69. 1882.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 84. p. 1. 1851.

3) F. Braun, Pogg. Ann. 154. p. 161. 1875.

4) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 154. p. 318. 1875.

5) F. Braun, vorstehende Abhandlung.

Leitung von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber und ihre Aenderung in weiten Temperaturgrenzen näher zu verfolgen.

2. Die drei Haloide des Silbers wurden folgendermassen dargestellt. 150 g chemisch reines Silber (aus der Gold- und Silberscheideanstalt von Rössler in Frankfurt) wurden zu salpetersaurem Silber gelöst und die Haloide mit Salzsäure, Bromkalium und Jodkalium ausgefällt, die Niederschläge, ohne sie aufs Filter zu bringen, sorgfältig ausgewaschen und unter möglichstem Ausschluss von Licht und organischer Substanz getrocknet. Das Chlorsilber war schneeweiss, und an sämtlichen Haloiden war auch später niemals eine Spur von Verunreinigung oder ausgeschiedenem Silber zu bemerken.

In einem  $\sqcup$ -förmigen Glasrohr wurden die zur Untersuchung bestimmten Mengen der Verbindungen geschmolzen, sodass sie den horizontalen Theil des Rohres etwa zu Hälfte füllten, und an ihren Enden breite Electroden aus reinem Silberblech eingeführt, an welche die Haloide so fest und innig anschmelzen, dass sie erkaltet sich nicht mehr davon ablösen lassen. Sodann wurde das Glasrohr in ein vorgewärmtes grosses Sandbad eingesetzt, welches durch eine entsprechende Heizvorrichtung auf Temperaturen bis zu 700—800° dauernd und ziemlich gleichmässig erwärmt werden konnte. Da die Haloide durch Anhaften am Glasrohr dieses beim Erkalten bei ca. 100° zerrissen, musste das Sandbad gelegentlich lange Zeit Tag und Nacht geheizt bleiben.

3. Die Temperaturen des Sandbades wurden durch die Ausschläge eines Wiedemann'schen Galvanometers gemessen, durch dessen Drahtwindungen der Strom des im Sandbad befindlichen Thermoelementes aus Eisen und Platin lief. Bei der empirischen Calibrirung des Thermoelementes durch Vergleich mit einem neu controlirten Baudin'schen Quecksilberthermometer, welche im Paraffinbad sowie im Sandbad bis zu 340° hinauf vorgenommen wurde, zeigte sich die electromotorische Kraft nur bis etwa 150° proportional der Temperaturdifferenz der Löthstellen. Es wurde deshalb noch der Ausschlag beobachtet, den das Thermoelement



hervorbrachte, wenn die eine Löthstelle im Dampf von siedendem Schwefel sich befand ( $448^{\circ}$ ) — die andere Löthstelle wurde immer auf  $0^{\circ}$  gehalten — und diese Bestimmung, sowie die Calibrirung während der Dauer der Arbeit öfter wiederholt. Die Unterschiede der Ausschläge des Galvanometers für  $448^{\circ}$  erreichten bei verschiedenen, durch Wochen getrennten Bestimmungen nicht  $0,5\%$ . Auch überzeugte ich mich öfter, ob sich nicht der Widerstand des Elementes durch Beschädigung der Löthstellen, durchrosten und dergl. geändert habe. Die übrigen Widerstände der Leitung waren so abgeglichen, dass bei etwa 2 m Abstand von Spiegel und Scala für die ersten  $100^{\circ}$  ein Ausschlag von etwa 70 mm entstand.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers, welche an meinem Arbeitsplatze gelegentlich durch äussere Einflüsse hätte verändert werden können, wurde möglichst oft durch den etwa 200 mm betragenden Ausschlag controlirt, den ein anderes Thermoelement  $\text{Fe}|\text{Pt}$  mit geringerem Widerstand lieferte, wenn seine Löthstellen auf  $100^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  waren.

Im Sand lag das Thermoelement unmittelbar an dem ziemlich dünnwandigen Glasrohr an, welches das zu untersuchende Haloid enthielt. Die Grösse des Sandbades und die langsamen Temperaturänderungen, mit denen ich operirte, berechtigten mich, anzunehmen, dass unterhalb  $200^{\circ}$  meine Temperaturangaben (bezogen auf das Luftthermometer) selten um mehr als  $1^{\circ}$ , bis zu  $500^{\circ}$  nicht mehr als  $5^{\circ}$  fehlerhaft sind. Darüber hinaus können die Fehler grösser werden, da ich keine höher gelegenen Fixpunkte des Thermoelementes als  $448^{\circ}$  bestimmt habe.

4. Bezüglich der Widerstandsbestimmungen, die mit den in der letzten Arbeit beschriebenen Apparaten — also trotz der jedenfalls verschwindenden Polarisirbarkeit der Silberelectroden mit Wechselströmen — vorgenommen wurden, war ich in einer sehr günstigen Lage. Ich konnte nämlich durch Aenderung der Vergleichwiderstände am Universalrheostaten von Siemens, sowie durch Aenderung der electromotorischen Kraft des Helmholtz'schen Schlittenapparates die Empfindlichkeit in so weiten Grenzen regulire



dass ich im Stande war, Widerstände von 5 S.-E. bis zu 100 000 S.-E. rasch und leicht bis auf Fehler von höchstens ein Procent zu bestimmen. Mit allerdings weniger Sicherheit konnte ich noch Widerstände von 10 Millionen S.-E. messen. Für die nachstehenden Bestimmungen war eine derartige Versuchsanordnung sehr bequem, da die Leitungsfähigkeit der Silberhaloide ausserordentlichen Aenderungen mit der Temperatur unterliegt.

Ein wesentlicher Einfluss von Sprüngen und Rissen in der erstarrten Masse der leitenden Substanzen auf ihren Widerstand kann schon wegen der allmählichen Aenderung desselben nicht vorliegen. Es zeigten sich allerdings bei Jodsilber und auch bei Bromsilber Spuren solcher Sprünge, aber die aus dem Glasrohr herausgenommenen Stangen waren so compact, dass sie beim Anschlagen mit einem harten Gegenstand einen Klang gaben wie ein Porzellanstab. Dass eine eventuelle Leitung durch das Glasrohr bei hohen Temperaturen die Resultate nicht fälschen konnte, wurde durch Controlversuche ebenfalls constatirt.

Nachdem die Versuche an einer Partie eines Haloides beendet waren, liess man das Material erkalten. Aus Länge, Gewicht und specifischem Gewicht des vorsichtig aus dem Glasrohr losgelösten Stabes, der meist einen halbkreisförmigen Querschnitt hatte, wurde schliesslich der den beobachteten Widerständen entsprechende specifische Widerstand für die beobachteten Temperaturen berechnet.<sup>1)</sup>

5. Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der Resultate für Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber und eine nach den Verhältnissen der Aequivalentgewichte hergestellte Mischung von Jodsilber und Chlorsilber. Die Temperaturangaben sollen innerhalb der oben bezeichneten Fehlergrenzen Temperaturen des Luftthermometers bedeuten. In  $w \cdot 10^{-3}$  bezeichnet  $w$  den auf Quecksilber von 0° bezogenen specifischen Widerstand des Materials. Die Division durch 1000

1) War das Silberhaloid lange Zeit im Glasrohr geschmolzen gehalten, so war, wahrscheinlich durch Bildung und Eindringen von etwas kieselurem Silber in das Glasrohr, dasselbe gelegentlich bis zur Hälfte seiner Stärke dunkelbraun gefärbt.

ist vorgenommen, um zu einigermaßen übersichtlichen Zahlen zu gelangen. Um einen bequemeren Vergleich mit den Lösungen zu geben, bemerke ich, dass für die bestleitende Schwefelsäure  $w \cdot 10^{-3} = 14,5$  ist.

Tabelle I.

Jodsilber		Bromsilber		Chlorsilber		Chlorsilber + Jodsilber	
Temp.	$w \cdot 10^{-3}$	Temp.	$w \cdot 10^{-3}$	Temp.	$w \cdot 10^{-3}$	Temp.	$w \cdot 10^{-3}$
700	4,2	600	3,2	650	2,27	700	2,43
650	4,5	550	3,35	600	2,40	600	2,75
600	4,7	500	3,6	550	2,50	500	3,00
*550	4,9	450	4,2	510	3,5	450	3,2
500	5,0	440	4,9	500	5,8	400	3,5
450	5,12	430	6,0	493	10	350	3,8
400	5,4	*420	10	*487	15	300	4,3
350	5,8	411	15	480	20	268	6,2
300	6,25	405	20	473	30	*246	10
250	6,8	400	30	460	50	238	12,2
200	8,1	392	50	446	100	213	15
160	8,75	373	100	433	150	190	17,5
156	10	362	150	424	200	160	23,4
153,6	15	350	200	380	500	142	37
152	20	321	500	362	1 000	134	200
150,7	30	295	1 000	335	2 000	128	300
149,1	50	265	2 700	309	5 000	121,5	1 100
147,1	100	227	8 800	288	10 000	119,5	9 500
145,9	150	206	20 000	252	27 000	118	29 000
145,2	200	176	57 000	222	84 000	108	54 000
143	500	145	270 000	197	230 000	20°	2 000 000
140,6	1 000	113	1 100 000	147	1 600 000		
139,4	2 000	20°	3 000 000	20°	>3 000 000		
138,7	5 000						
138	10 000						
134	20 000						
131	50 000						
124	100 000						
114	200 000						
107	500 000						
86	1 000 000						

\* bedeutet Schmelzpunkte.

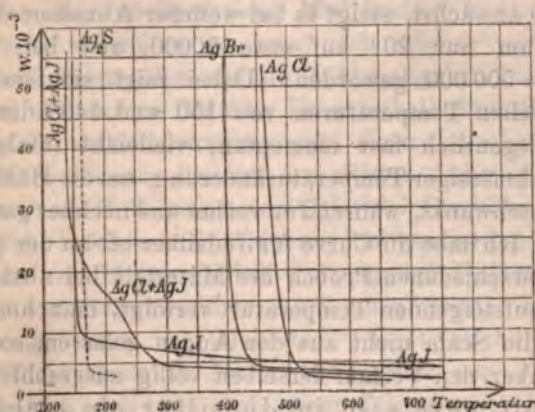
Die Schmelzpunkte der Haloide habe ich zum Theil Zahlen von Rodwell<sup>1)</sup> entnommen, zum Theil habe ich sie selbst mit Hülfe des oben beschriebenen Thermoelementes in einem kleinen Luftbade mit dreifacher Wandung bestimmt.

1) Rodwell, Proc. of the Roy. Soc. 25. p. 280—291 und 31. p. 291 bis 295.



Für Chlorsilber findet sich in den Lehrbüchern meist die Angabe, der Schmelzpunkt liege bei  $260^\circ$ . Rodwell gibt ihn in seiner ersten Abhandlung zu  $350^\circ$ , in der zweiten zu  $451^\circ$  an. Meinen Bestimmungen nach kann er nicht unter  $485^\circ$  liegen. Für Bromsilber liegt nach Rodwell der Schmelzpunkt bei  $427^\circ$ . Für Jodsilber findet er ihn bei  $527^\circ$ , ich bei etwa  $540^\circ$  gelegen. Der Schmelzpunkt des Gemisches von Jodsilber und Chlorsilber liegt nach meinen Bestimmungen bei  $260^\circ$ .

Ich habe in beistehender Figur die Theile der Curven gezeichnet, welche den Verlauf des Leitungswiderstandes mit



der Temperatur bis zu  $w \cdot 10^{-3} = 50$  veranschaulichen. Aus der Tabelle I, sowie aus diesen Curven geht hervor, dass der Widerstand von geschmolzenem Chlorsilber und Bromsilber mit abnehmender Temperatur langsam und gleichmässig aufsteigt, etwas oberhalb des Schmelzpunktes rascher zu wachsen beginnt, um nach dem Erstarren ausserordentlich schnell zuzunehmen. Die Curven für AgCl und AgBr zeigen relativ zum Schmelzpunkt genau den gleichen Verlauf und bieten keine unerwarteten Eigenthümlichkeiten.

#### Jodsilber.

Ganz anders verhält sich das Jodsilber. Sein Widerstand nimmt zwar ebenfalls mit abnehmender Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes langsam zu, zeigt aber



beim Erstarren des Jodsilbers keine Spur irgend einer schnelleren Zunahme, sondern die Curve setzt sich langsam stärker steigend bis weit unterhalb des Schmelzpunktes fort, sodass das feste Haloid noch weit besser leitend bleibt, als die bestleitende Schwefelsäure. Aber plötzlich bei circa  $150^{\circ}$  macht die Curve eine scharfe Wendung, und nun steigt bei weiter abnehmender Temperatur der Widerstand noch weit schneller, als es bei den anderen Haloiden beim Erstarren der Fall ist.

Während von  $700^{\circ}$  bis herunter auf  $156^{\circ}$   $w \cdot 10^{-3}$  von 4,2 zu 10 anwächst, steigt es bei weiterer Abnahme der Temperatur um nur  $20^{\circ}$  auf etwa 20000, und bei  $107^{\circ}$  ist  $w \cdot 10^{-3} = 500\,000$  geworden. Dabei zeigt sich ausserdem, dass zwischen Temperaturen von  $150$  und  $140^{\circ}$  der Widerstand gelegentlich fast momentan, vielleicht infolge nicht ganz gleichmässiger Temperaturänderung, um die Hälfte seines Betrages schwankt, während er vorher und nachher ganz stetig zunimmt. Ich habe die Curve für Jodsilber oft an der gleichen, und an verschiedenen Proben des Materials bei absteigender und bei aufsteigender Temperatur verfolgt, manchmal stundenlang die Scala nicht aus den Augen gelassen, sodass ein Zweifel über den Verlauf derselben völlig ausgeschlossen ist.

Damit wäre also im Jodsilber ein electrolytischer Leiter der Electricität gefunden — ich werde den Nachweis für den Ausdruck electrolytisch führen — der eine Aenderung seines Widerstandes beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand absolut nicht zeigt. Ein Zusammenhang zwischen electrolytischer Leitungsfähigkeit und mechanischer Zähigkeit ist demnach für Jodsilber undenkbar.

Was die rapide Zunahme des Leitungswiderstandes des AgJ bei  $145^{\circ}$  anlangt, so wissen wir aus den Untersuchungen von Rodwell<sup>1)</sup> u. a., dass das sich abkühlende Jodsilber bei dieser Temperatur unter starker Ausdehnung aus dem amorphen in den krystallinen Zustand übergeht, also eine Aenderung der molecularen Anordnung, vielleicht

1) l. c. *Ann. Chem. Phys.* 25, 257.

auch der Molecularstructur selbst erleidet, welche ohne Zweifel mit der starken Widerstandszunahme in unmittelbarem Zusammenhange steht.

Das Gemisch aus Chlorsilber und Jodsilber cf. Tabelle II und Figur, dessen Widerstand bei höheren Temperaturen zwischen denen der Componenten, dessen Schmelzpunkt aber weit tiefer als der der Componenten liegt, zeigt oberhalb dieses Schmelzpunktes die allmähliche Widerstandszunahme mit abnehmender Temperatur, wie die einfachen Silberhaloide; der Widerstand nimmt dann beim Erstarren bedeutend zu, um etwas unterhalb der Temperatur, bei der das Jodsilber seine Modification ändert, noch einmal sehr schnell zu wachsen. Ich möchte mich für dieses Material einstweilen auf die Zahlenangaben beschränken.

6) Als andere Haloide, die unterhalb ihres Schmelzpunktes noch verhältnissmässig gute electrolytische Leiter sind, kennen wir einstweilen aus den citirten Abhandlungen von F. Braun und E. Wiedemann Chlorblei, Bromblei und Jodblei.

Ich möchte mir erlauben, hier ausserdem noch einige Zahlen von Hittorf über Leitung von Halbschwefelkupfer  $\text{Cu}_2\text{S}$  und Schwefelsilber  $\text{Ag}_2\text{S}$  anzuführen. Beide Sulfide schmelzen erst bei Glühhitze. Hittorf hat seiner Zeit die Widerstände in Meter Platindraht von 0,5 mm Dicke angegeben. Ich habe nach seinen Zahlen unter der Annahme, dass das Platin den spec. Widerstand 0,0918 gehabt habe, folgende Tabelle berechnet.

Tabelle II. Zahlen von Hittorf.

$\text{Cu}_2\text{S}$		$\text{Ag}_2\text{S}$	
Temp.	$w \cdot 10^{-3}$	Temp.	$w \cdot 10^{-3}$
192	13	195	3,25
184	14,5	180,5	3,71
152	25	170	58
136	34	165,2	108
113	54	158,2	170
107	62	148	284
103	148	129,2	506
85	264	113,2	600
67	447	93	1660
51	790	84,1	2270
10	4470		
0	7430		



Man bemerkt in der Tabelle (und der punktirten Curve s. Figur für  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), dass für  $\text{Cu}_2\text{S}$  bei etwa  $105^\circ$ , für  $\text{Ag}_2\text{S}$  bei etwa  $175^\circ$  ebenfalls eine unverhältnissmässig starke Zunahme des Widerstandes mit abnehmender Temperatur innerhalb geringer Temperaturintervalle stattfindet. Hittorf hat nun ausserdem durch Beobachtung von Abkühlungsgeschwindigkeiten der Materialien, sowie dem Augenschein nach geschlossen, dass für die betreffenden Temperaturen eine erhebliche Erweichung des Sulfides eintritt, die ebenfalls auf eine Aenderung der Molecularstructur hinzudeuten scheint.

7) Eine Erklärung des auffallenden Verhaltens des Jodsilbers schon jetzt geben zu wollen, wäre verfrüht. Zu dem Ende müssen erst weitere Verbindungen mit ähnlichem Gange des Leitungsvermögens gefunden und bezüglich anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften miteinander verglichen werden. Soviel lässt sich aber schon jetzt sagen. Jodsilber zeigt eine enorme Zunahme des Widerstandes beim Uebergange aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand, dagegen ändert sich der Widerstand nicht, während es aus dem flüssigen in den amorph festen Zustand übergeht.

Bromsilber und Chlorsilber, von denen das erstere jedenfalls beim Erstarren krystallinisch wird, also einen Modificationswechsel erfährt, welche beide unterhalb des Schmelzpunktes keine Modificationsänderung mehr erleiden, zeigen eine der des Jodsilbers (bei  $150^\circ$ ) analoge rapide Widerstandszunahme beim Erstarren selbst. Die meisten Salze leiten gelöst oder geschmolzen, d. h. wenn sie nach aussen wie amorph sich verhalten, unvergleichlich viel besser, als wenn sie krystallisirt sind, und ganz analog verhalten sich die Schwefelsäurehydrate.

Ausser bei Jodsilber fällt also bei den obenerwähnten Verbindungen mit den Aenderungen — Schmelzung oder Lösung — die eine totale Aenderung in der Grössenordnung des electrolytischen Leitungswiderstandes verursachen, auch der Uebergang aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand zusammen. Beim Jodsilber aber, wo dieser Modificationswechsel nicht mit der Aenderung des Aggregatzu-



standes Hand in Hand geht, ist der Wechsel in der Grössenordnung des Widerstandes nicht an die Aenderung des Aggregatzustandes, sondern an den Modificationswechsel geknüpft.

Demnach könnte man vermuthen, dass überhaupt bei electrolytisch leitenden Verbindungen für die Grösse des Widerstandes nicht sowohl der Aggregatzustand, als die Modification oder auch die Structur massgebend ist; dass etwa bei den Salzen, die beim Erstarren eine bedeutende Aenderung des Widerstandes zeigen, die Modificationsänderung beim Erstarren eintritt, während sie beim Jodsilber, vielleicht auch beim Schwefelsilber, für das ich nach Hittorf's Zahlen ein Verhalten ähnlich dem des Jodsilbers vermüthe, erst bei weit niedrigeren Temperaturen stattfindet. Weitere Versuche, die ich in nicht zu langer Zeit vornehmen zu können hoffe, führen die Frage vielleicht der Entscheidung etwas näher.

8. Es ist bekannt und kürzlich noch einmal von F. Braun constatirt worden, dass die Silberhaloide bei der Temperatur ihrer Schmelzpunkte und auch noch bei tieferen Temperaturen jedenfalls electrolytisch leiten. F. Braun hat bei hohen Temperaturen die Haloide galvanisch polarisirt und hat die Polarisation der Zellen noch bei Zimmertemperatur mit dem Electrometer gemessen. Es würde dies eigentlich als Beweis dafür, dass die Silberhaloide auch bei Zimmertemperatur electrolytisch leiten, völlig ausreichen, denn wenn die Combination  $\text{Ag}|\text{AgJ}|\text{J}$  Polarisation zeigt, so muss Jodsilber ein electrolytischer Leiter sein.

Ich habe trotzdem die Polarisirbarkeit noch einmal auf einem ganz anderen Wege constatirt. Da es mir darauf ankam, zu erfahren, ob bei Zimmertemperatur die Silberhaloide polarisirbar seien, so musste ich des grossen Widerstandes einer kalten Silberhaloidzelle halber eine sehr hohe electromotorische Kraft anwenden, also am einfachsten auf die Electrisirmaschine als Electricitätsquelle zurückgreifen.

In einem Porzellantiegel wurde z. B. Jodsilber geschmolzen, zwei feine Platindrähte eingeführt und das Ganze sehr langsam abgekühlt. Um ein ungefähres Urtheil über

die Electricitätsmenge zu erhalten, die die Jodsilberzelle passirte, wurde neben derselben ein Wasservoltameter eingeschaltet, welches folgendermassen hergestellt war. Ein Glasrohr, in welches zwei feine Platindrähte eingeschmolzen waren, wurde mit ausgekochtem Wasser beschickt, das Wasser noch einige Zeit im Rohr ausgekocht und dann das Rohr abgeschmolzen. Da das durch den Strom ausgeschiedene Gas unter sehr geringem Druck steht, so sieht man die Bläschen schon in grosser Menge aufsteigen, wenn man den Strom einer kleinen Holtz'schen Maschine hindurchschickt.<sup>1)</sup> Ich habe für meine Versuche die von Kundt construirte combinirte Reibungs- und Influenzmaschine der Holtz'schen Maschine vorgezogen. Letztere liefert freilich unter günstigen äusseren Umständen mehr Electricität, aber erstere hat den grossen Vorzug, dass bei ihr ein Polwechsel nicht stattfinden kann, und dass sie in ihrer Wirkung weniger von den Witterungsverhältnissen beeinflusst wird.

Im voraus sei bemerkt, dass die Haloidzellen mit den frisch eingeschmolzenen Electroden, ehe sie polarisirt wurden, niemals eine Potentialdifferenz zeigten. Die electromotorische Kraft der mit der Maschine polarisirten Zellen wurde mit Hülfe eines Thomson'schen Quadrantenelectrometers mit der eines Daniell verglichen. Ich setze im Folgenden die Potentialdifferenz eines Daniell gleich 100.

Bei Jodsilber mit Platinelectroden erhielt ich sehr leicht eine constante Polarisation = 61,8, welche sich ziemlich lange hielt und bei verschiedenen Proben des Materials keine nennenswerthen Unterschiede ergab. Vertauschte ich die Conductoren der Maschine gegen die Electroden, d. h. kehrte ich die Richtung des polarisirenden Stromes um, so sank die Polarisation sehr rasch auf Null und stieg nach einiger Zeit mit Umkehrung der Pole wieder auf ihren vollen Werth an. Am positiven Pol der Jodsilberzelle sah man nach längerem Durchgang des Stromes deutlich das dunkle Jod im durchscheinenden Jodsilber ausgeschieden.

1) Diese Methode, Wasserzersetzung durch den Strom einer Maschine zu zeigen, dürfte für die Vorlesung sehr geeignet sein.



Bei Bromsilber und Chlorsilber habe ich als Electrode, an der das Silber ausgeschieden werden sollte, ein Stück Silberblech eingeschmolzen und als zweite Electrode ein möglichst feines Kohlenstäbchen aus einer Edison'schen Glühlampe eingeführt. Auch diese Zellen zeigten sich gänzlich ohne Ladungen, so lange sie nicht vom polarisirendem Strom durchflossen waren.

Bromsilber ergab, nachdem der Strom der Maschine hindurch geschickt war, fast immer einen Maximalwerth der Polarisation zwischen 80 und 85, welcher aber, wie es bei der leichten Verflüchtigung und Diffusion des ausgeschiedenen Broms nicht anders zu erwarten war, sehr bald abnahm.

Chlorsilber leitet bei Zimmertemperatur von den drei Haloiden weitaus am schlechtesten, und infolge dessen bildeten sich offenbar statische Ladungen beim Durchgang des Maschinenstromes, denn zu Anfang war die Polarisation des Chlorsilbers scheinbar um so grösser, je länger polarisirt wurde; und trotzdem ich die ebenfalls aus Silberblech und Kohle bestehenden Electroden einander sehr nahe stellte, bekam ich Ausschläge, die gelegentlich etwa einer Polarisation von 200 entsprachen. Jedoch stets nahm der Ausschlag sehr rasch ab, blieb dann längere Zeit auf einem Werthe, dem eine Polarisation = 100 zugehört, und sank später allmählich auf Null.

Der Werth für Jodsilber 61,8 ist im besten Einklang mit dem kürzlich von F. Braun mitgetheilten Werth, und auch die weniger sicheren Angaben für Bromsilber (80—85) und Chlorsilber (ca. 100) entsprechen den von F. Braun ermittelten Zahlen in befriedigender Weise.

9. Die Hauptresultate vorliegender Arbeit lassen sich etwa folgendermassen aussprechen:

Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber leiten die Electricität bei Temperaturen oberhalb ihrer Schmelzpunkte weit besser als die bestleitende Schwefelsäure, d. h. als der überhaupt bestleitende flüssige Electricitätsleiter bei Zimmertemperatur.

Jodsilber leitet am schlechtesten, Chlorsilber am besten, und Bromsilber hält zwischen beiden etwa die Mitte.



Der Widerstand von Chlorsilber und Bromsilber nimmt beim Erstarren derselben sehr stark und rasch zu und steigt beim Abkühlen auf  $20^{\circ}$  bis zu mehr als dem Millionenfachen des Anfangswerthes.

Jodsilber dagegen ändert seinen Widerstand beim Erstarren ( $540^{\circ}$ ) absolut nicht, sondern zeigt ein rapides Anwachsen desselben erst bei derjenigen Temperatur ( $145^{\circ}$ ), bei der es aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. Es besteht folglich mindestens bei Jodsilber zwischen der Zähigkeit und der electrolytischen Leitungsfähigkeit kein Zusammenhang, der dem bei den Salzlösungen und den Säuren bisher fast durchweg constatirten ähnlich wäre.

Alle drei Haloide leiten noch bei Zimmertemperatur electrolytisch.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg im Juli 1882.

## VII. Zur Multiplications- und Zurückwerfungsmethode; von E. Dorn.

Bei mehreren Methoden der absoluten Widerstandsbestimmung, sowie bei anderen galvanischen Messungen bedient man sich des Multiplications- und Zurückwerfungsverfahrens, das wir Hrn. W. Weber verdanken.

Die zur Berechnung der Beobachtungen angewandten Formeln setzen voraus, dass der jedesmalige Inductionsstoss von verschwindend kurzer Dauer ist und genau in dem Augenblick erfolgt, wo die Nadel die Ruhelage passirt.

Die erste der eben genannten Bedingungen ist in einigen Fällen erfüllt, z. B. bei der Induction durch Stromschliessung, resp. -öffnung und hinreichend nahe wohl auch bei einem nicht zu schweren Magnetinductor; doch auch der geübteste Beobachter wird nicht im Stande sein, die Inductionsstösse genau rechtzeitig auszuüben.

Benutzt man aber, wie bei der ersten und zweiten

Weber'schen Methode der absoluten Widerstandsmessung<sup>1)</sup>, einen Erdinductor, so ist auch der Bedingung eines momentanen Ablaufs der Induction nicht mehr zu genügen, da die Drehung immer eine längere Zeit, bei grösseren Instrumenten etwa zwei Secunden erfordert.

Den Einfluss der Unrechtzeitigkeit momentaner Stösse hat Hr. O. Chwolson<sup>2)</sup> untersucht; doch ist der Ausgangspunkt seiner Betrachtung unrichtig, und daher sind auch die Resultate fehlerhaft. Wären die Formeln von Hrn. Chwolson einwurfsfrei, so wäre dies gleichbedeutend mit einem gänzlichen Verzicht auf die Multiplications- und Zurückwerfungsmethode für genauere Messungen.<sup>3)</sup>

Von Versuchen, die Dauer der Drehung des Erdinductors in Rechnung zu ziehen, ist mir nur eine angenäherte Schätzung von Hrn. W. Weber<sup>4)</sup> bekannt.

Im Folgenden will ich nun die gedämpfte Bewegung eines Magnets behandeln, wenn demselben zu beliebigen Zeiten beliebige Geschwindigkeitszuwächse ertheilt werden, und die Resultate dann anwenden auf die Multiplications- und Zurückwerfungsmethode für den Fall verfrühter oder verspäteter momentaner Stösse und eines gleichmässig gedrehten Erdinductors.

Bezeichnet  $\varphi$  den von der Ruhelage aus gerechneten Ablenkungswinkel, so ist die Bewegungsgleichung des Magnets:

$$(1) \quad \frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2\alpha \frac{d\varphi}{dt} + \beta^2\varphi = 0.$$

Ist ferner  $\lambda$  das logarithmische Decrement (mit Dämpfung),  $T_0$  die Schwingungsdauer bei abwesender Dämpfung, und wird endlich gesetzt:

$$(2) \quad \varrho^2 = \beta^2 - \alpha^2,$$

so hat man bekanntlich:

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 6. p. 3. 1874.

2) O. Chwolson, Mélanges physiques et chimiques, St. Pétersbourg. p. 403. 1881.

3) Vgl. die Fehlerschätzung bei einigen Beispielen a. a. O. p. 411 und diese Abh. p. 666.

4) W. Weber, Abh. der k. sächs. Ges. d. Wiss. 1. p. 230. 1846.



$$(3) \quad \alpha = \frac{\pi \lambda}{T_0 \sqrt{\pi^2 + \lambda^2}},$$

$$(4) \quad \varrho = \frac{\pi^2}{T_0 \sqrt{\pi^2 + \lambda^2}}.$$

Diese Gleichungen dienen dazu, die Constanten der Differentialgleichung durch beobachtbare Grössen auszudrücken.

Es sei nun für  $t = 0$   $\varphi = \varphi_0$  und die Winkelgeschwindigkeit  $v = v_0$  gewesen, so ist das Integral von (1), welches diesen Anfangsbedingungen genügt:

$$(5) \quad \varphi = e^{-\alpha t} \left[ \varphi_0 \cos \varrho t + \frac{v_0 + \alpha \varphi_0}{\varrho} \sin \varrho t \right],$$

$$(5') \quad v = e^{-\alpha t} \left[ v_0 \cos \varrho t - \frac{\alpha v_0 + (\varrho^2 + \alpha^2) \varphi_0}{\varrho} \sin \varrho t \right].$$

Zur Zeit  $t_1$  werde nun eine Geschwindigkeit  $\gamma_1$  zu der vorhandenen hinzugefügt, so wird für  $t = t_1$ :

$$(6) \quad \varphi_1 = e^{-\alpha t_1} \left[ \varphi_0 \cos \varrho t_1 + \frac{v_0 + \alpha \varphi_0}{\varrho} \sin \varrho t_1 \right],$$

$$(6') \quad v_1 = \gamma_1 + e^{-\alpha t_1} \left[ v_0 \cos \varrho t_1 - \frac{\alpha v_0 + (\varrho^2 + \alpha^2) \varphi_0}{\varrho} \sin \varrho t_1 \right].$$

Um die Bewegung für die auf  $t_1$  folgende Zeit zu erhalten, hat man in (5)  $t$ ,  $\varphi_0$ ,  $v_0$  zu ersetzen resp. durch  $t - t_1$ ,  $\varphi_1$ ,  $v_1$  und findet:

$$(7) \quad \varphi = e^{-\alpha t} \left[ \varphi_0 \cos \varrho t + \frac{v_0 + \alpha \varphi_0}{\varrho} \sin \varrho t \right] + \frac{\gamma_1 e^{-\alpha(t-t_1)}}{\varrho} \sin \varrho(t-t_1).$$

Es möge noch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die Zeit hier von dem alten Anfangspunkte gezählt ist.

Man kann nun die Gleichung (7) in die Form setzen:

$$(8) \quad \varphi = e^{-\alpha t} \left[ \varphi_0' \cos \varrho t + \frac{v_0' + \alpha \varphi_0'}{\varrho} \sin \varrho t \right],$$

wo:

$$(9) \quad \varphi_0' = \varphi_0 - \frac{\gamma_1 e^{\alpha t_1}}{\varrho} \sin \varrho t_1,$$

$$(10) \quad v_0' = v_0 + \gamma_1 e^{\alpha t_1} \left( \cos \varrho t_1 + \frac{\alpha}{\varrho} \sin \varrho t_1 \right).$$

Das in den Gleichungen (8), (9), (10) enthaltene Resultat kann man so aussprechen: Hat der Magnet zur Zeit  $t = 0$  in der Stellung  $\varphi_0$  mit einer Winkelgeschwindigkeit  $v_0$  seine Bewegung begonnen, und wird seine



Geschwindigkeit zur Zeit  $t_1$  um  $\gamma_1$  vergrößert, so bewegt er sich nach  $t_1$  ebenso, als wenn er zur Zeit 0 die Bewegung mit den in (9) und (10) definirten Anfangswerthen  $\varphi_0'$  und  $v_0'$  begonnen hätte und sich selbst überlassen geblieben wäre.

Jetzt ist die Verallgemeinerung leicht. Waren für  $t = 0$  die Anfangswerthe der Ablenkung und Winkelgeschwindigkeit  $\varphi_0$  und  $v_0$ , und wird zu den Zeiten  $t_1, t_2 \dots t_n$  die Winkelgeschwindigkeit um resp.  $\gamma_1, \gamma_2 \dots \gamma_n$  vermehrt, so kann man nach  $t_n$  hierfür eine Bewegung substituiren, die bei  $t = 0$  mit den Werthen:

$$(11) \quad \varphi' = \varphi_0 - \frac{1}{\varrho} \sum_1^n \gamma_h e^{at_h} \sin \varrho t_h,$$

$$(12) \quad v' = v_0 + \sum_1^n \gamma_h e^{at_h} \left[ \cos \varrho t_h + \frac{a}{\varrho} \sin \varrho t_h \right]$$

angefangen hätte.

Im Falle einer während des Zeitintervalles  $t_0$  bis  $t_0 + \tau$  stattfindenden continuirlichen Induction, welche während  $dt$  die Geschwindigkeit um  $\Gamma dt$  vermehrt, hat man ebenso:

$$(13) \quad \varphi' = \varphi - \frac{1}{\varrho} \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Gamma e^{at} \sin \varrho t dt,$$

$$(14) \quad v' = v_0 + \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Gamma e^{at} \left[ \cos \varrho t + \frac{a}{\varrho} \sin \varrho t \right] dt.$$

$\Gamma$  muss selbstredend als Function von  $t$  gegeben sein.

Die Gleichungen für die definitive Bewegung mögen noch einmal mit diesen Werthen hingeschrieben werden:

$$(15) \quad \varphi = e^{-at} \left[ \varphi' \cos \varrho t + \frac{v' + a\varphi'}{\varrho} \sin \varrho t \right],$$

$$(15') \quad v = e^{-at} \left[ v' \cos \varrho t - \frac{a v' + (\varrho^2 + a^2) \varphi'}{\varrho} \sin \varrho t \right].$$

Beiläufig sei hier noch Folgendes bemerkt. Der zunächst sich darbietende Weg der Behandlung der vorliegenden Aufgabe wäre, die in (6) und (6') gegebenen Werthe als Anfangswerthe für eine neue Epoche zu benutzen und so weiter zu

gehen, wenn später noch neue Geschwindigkeiten hinzutreten. Die Formeln werden aber nicht einfach, und insbesondere macht der Fall einer continuirlichen Induction Schwierigkeiten.<sup>1)</sup>

Für das Folgende ist noch von Wichtigkeit diejenige Geschwindigkeit  $V_0$ , mit welcher der Magnet bei den fictiven Anfangswerthen  $\varphi'$  und  $v'$  die Ruhelage passirt (resp. hätte passiren müssen, um zur Zeit  $t=0$  sich in  $\varphi'$  mit der Geschwindigkeit  $v'$  zu befinden). Aus (15) folgt zunächst für  $\varphi=0$  Moment des Durchganges:

$$T = \frac{1}{\varrho} \arctg - \frac{\varrho \varphi'}{v' + \alpha \varphi'},$$

und dann aus (15') nach einigen Reductionen:

$$(16) \quad V_0 = \sqrt{(v' + \alpha \varphi')^2 + \varrho^2 \varphi'^2} e^{-\frac{\alpha}{\varrho} \arctg - \frac{\varrho \varphi'}{v' + \alpha \varphi'}}.$$

Die Formeln (11) bis (16) erlauben, wenn  $v_0$  und  $\varphi_0$  gegeben sind, den Einfluss der Unrechtzeitigkeit, resp. Dauer der Inductionsstösse in aller Strenge festzustellen. Wenn, wie fast stets,  $\varphi_0 = 0$  ist, hat man nur die aus (11) und (12), resp. (13) und (14) entnommenen Werthe von  $\varphi'$  und  $v'$  in (16) einzusetzen und das gefundene  $V_0$  mit dem für einen momentanen rechtzeitigen Stoss geltenden Werth  $v_0 + \gamma$  zu vergleichen. Mit  $\gamma$  ist hier kurz der entsprechende Geschwindigkeitszuwachs im letzteren Falle bezeichnet.

Die in (13) und (14) vorkommenden Integrale mögen ausgeführt werden für einen mit gleichmässiger Geschwindigkeit gedrehten Erdinductor. Wenn derselbe richtig eingestellt ist, so ist für eine in  $\tau$  Secunden vollendete Bewegung um  $180^\circ$ :

$$I = C \sin \frac{t - t_0}{\tau} \pi,$$

1) Der Fehler von Hrn. Chwolson befindet sich a. a. O. p. 407 in den Worten: „Der obige Satz führt uns etc.“ Er ersetzt die in einem Moment  $t_1$  hinzugefügte Geschwindigkeit durch eine fictive Vergrösserung der Anfangsgeschwindigkeit, übersieht aber, dass dann der Magnet sich zur Zeit  $t = t_1$  an einer ganz anderen Stelle befinden würde. Der angezogene Satz (p. 407 oben) lässt sich zur Lösung des Problems überhaupt nicht verwerthen.



wo  $t_0$  den Moment des Anfanges der Drehung,  $C$  den Maximalwerth von  $\Gamma$  bezeichnet.

Um  $C$  durch  $\gamma$ , den einer instantanen Drehung entsprechenden Zuwachs der Geschwindigkeit auszudrücken, hat man:

$$\gamma = \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Gamma dt = C \int_{t_0}^{t_0+\tau} \sin \frac{t-t_0}{\tau} \pi dt = C \frac{2\tau}{\pi},$$

also:

$$C = \frac{\gamma}{2} \frac{\pi}{\tau}.$$

Es ergibt sich nun aus (13) und (14):

$$\begin{aligned} 7) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi' &= \varphi_0 - \frac{\gamma}{2\varrho} \frac{\pi}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} e^{at} \sin \varrho t \sin \frac{t-t_0}{\tau} \pi dt \\ &= \varphi_0 - \frac{\frac{\gamma}{2\varrho} \frac{\pi^2}{\tau^2}}{\left[ \frac{\pi^2}{\tau^2} + \alpha^2 - \varrho^2 \right]^2 + 4\alpha^2 \varrho^2} \begin{bmatrix} \left[ \frac{\pi^2}{\tau^2} + \alpha^2 - \varrho^2 \right] \left[ e^{a(t_0+\tau)} \sin \varrho(t_0+\tau) + e^{at_0} \sin \varrho t_0 \right] \\ - 2\alpha\varrho \left[ e^{a(t_0+\tau)} \cos \varrho(t_0+\tau) + e^{at_0} \cos \varrho t_0 \right] \end{bmatrix} \end{aligned} \right. \\ 8) \quad \left\{ \begin{aligned} v' &= v_0 + \frac{\gamma}{2} \frac{\pi}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} e^{at} \left( \cos \varrho t + \frac{\alpha}{\varrho} \sin \varrho t \right) \sin \frac{t-t_0}{\tau} \pi dt \\ &= v_0 + \frac{\frac{\gamma}{2} \frac{\pi^2}{\tau^2}}{\left[ \frac{\pi^2}{\tau^2} + \alpha^2 - \varrho^2 \right]^2 + 4\alpha^2 \varrho^2} \begin{bmatrix} \left[ \frac{\pi^2}{\tau^2} - \alpha^2 - \varrho^2 \right] \left[ e^{a(t_0+\tau)} \cos \varrho(t_0+\tau) + e^{at_0} \cos \varrho t_0 \right] \\ + \frac{\alpha}{\varrho} \left[ \frac{\pi^2}{\tau^2} + \alpha^2 + \varrho^2 \right] \left[ e^{a(t_0+\tau)} \sin \varrho(t_0+\tau) + e^{at_0} \sin \varrho t_0 \right] \end{bmatrix} \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

#### Näherungsformeln.

Die oben entwickelten strengen Formeln sind praktisch in vielen Fällen nicht brauchbar. Sie lassen zunächst die Abhängigkeit der hauptsächlich in Betracht kommenden Geschwindigkeit  $V_0$  von der Unrechtzeitigkeit und Dauer der Induction nicht explicite hervortreten; gänzlich ungeeignet erweisen sie sich aber zur Anwendung auf die Multiplications- und Zurückwerfungsmethode, wo  $v_0$  nicht gegeben ist, sondern aus  $V_0$  erst berechnet werden muss.

Wenn aber  $\varphi_0 = 0$  ist, was von nun an stets angenommen werden soll, und die oben mit  $t_1$ ,  $t_0$  und  $\tau$  bezeichneten Grössen gegen die Schwingungsdauer der Magnetnadel klein



sind, so lassen sich bequeme Entwicklungen nach Potenzen von  $t_1$ , resp.  $t_0$  und  $r$  herleiten, wobei bis zu Grössen der dritten Ordnung gegangen werden soll. Zu dem Ende werde (16) zunächst so geschrieben:

$$(19) \quad V_0 = (v' + \alpha \varphi') \sqrt{1 + \frac{\varrho^2 \varphi'^2}{(v' + \alpha \varphi')^2}} e^{-\frac{\alpha}{\varrho} \arctg \xi - \frac{\varrho \varphi'}{v' + \alpha \varphi'}}.$$

Setzt man nun:

$$\xi = \frac{\varrho \varphi'}{v' + \alpha \varphi'},$$

so wird mit Vernachlässigung von Potenzen, die höher als die dritte sind:

$$\begin{aligned} \sqrt{1 + \xi^2} e^{\frac{\alpha}{\varrho} \arctg \xi} &= \sqrt{1 + \xi^2} e^{\frac{\alpha}{\varrho} (\xi - \frac{1}{3} \xi^3)} \\ &= (1 + \frac{1}{2} \xi^2) \left[ 1 + \frac{\alpha}{\varrho} \xi + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\varrho^2} \xi^2 - \frac{2\alpha \varrho^2 + \alpha^3}{6 \varrho^3} \xi^3 \right] \\ &= 1 + \frac{\alpha}{\varrho} \xi + \frac{\varrho^2 + \alpha^2}{2 \varrho^2} \xi^2 + \frac{\alpha \varrho^2 + \alpha^3}{6 \varrho^3} \xi^3, \end{aligned}$$

und nach Einführung in (19):

$$(20) \quad V_0 = v' + 2\alpha \varphi' + \frac{(\varrho^2 + \alpha^2)}{2} \frac{\varphi'^2}{v' + \alpha \varphi'} + \frac{\alpha \varrho^2 + \alpha^3}{6} \frac{\varphi'^3}{(v' + \alpha \varphi')^2}.$$

Nun ist  $\varphi'$  augenscheinlich erster Ordnung, und wenn man  $v' = v_0 + \gamma + \omega$  setzt, wo  $\gamma$  den für rechtzeitige Wirkung erfolgenden Geschwindigkeitszuwachs bedeutet, so ist auch  $\omega$  erster Ordnung, wie aus einer Betrachtung der Formeln (11), (12) und (13), (14) hervorgeht. Indem man nur noch die Brüche entwickelt, wird:

$$(21) \quad V_0 = v_0 + \gamma + \omega + 2\alpha \varphi' + \frac{\varrho^2 + \alpha^2}{2} \frac{\varphi'^2}{v_0 + \gamma} \left( 1 - \frac{\omega + \alpha \varphi'}{v_0 + \gamma} \right) + \frac{\alpha \varrho^2 + \alpha^3}{6} \frac{\varphi'^3}{(v_0 + \gamma)^2}.$$

Da, wie gezeigt werden wird, in den später zu behandelnden Fällen  $\omega + 2\alpha \varphi'$  zweiter Ordnung wird, kann man  $\omega + \alpha \varphi'$  im vorletzten Term durch  $-\alpha \varphi'$  ersetzen und findet:

$$(22) \quad V_0 = v_0 + \gamma + \omega + 2\alpha \varphi' + \frac{\varrho^2 + \alpha^2}{2} \frac{\varphi'^2}{v_0 + \gamma} + \frac{3}{2} (\alpha \varrho^2 + \alpha^3) \frac{\varphi'^3}{(v_0 + \gamma)^2}.$$

Es sollen nun zwei specielle Annahmen weiter verfolgt werden.

Es habe zunächst eine Verspätung  $t_1$  (eine Verfrühung als negative Verspätung gerechnet) eines momen-

tanen Inductionsstosses stattgefunden. Aus (11) und (12) folgt dann durch Entwicklung:

$$\begin{aligned}\varphi' &= -\frac{\gamma}{\varrho} e^{\alpha t_1} \sin \varrho t_1 = -\gamma \left[ t_1 + \alpha t_1^2 + \frac{3\alpha^2 - \varrho^2}{6} t_1^3 \right], \\ v' &= v_0 + \gamma e^{\alpha t_1} \left[ \cos \varrho t_1 + \frac{\alpha}{\varrho} \sin \varrho t_1 \right] = v_0 + \gamma + \omega \\ &= v_0 + \gamma + \gamma \left[ 2\alpha t_1 + \frac{3\alpha^2 - \varrho^2}{2} t_1^2 + \frac{2}{3} (\alpha^3 - \alpha \varrho^2) t_1^3 \right],\end{aligned}$$

und durch Einsetzen in (22):

$$(23) \quad V_0 = v_0 + \gamma - \frac{\varrho^2 + \alpha^2}{2} \frac{v_0 \gamma}{v_0 + \gamma} t_1^2 - \frac{\alpha(\varrho^2 + \alpha^2)}{3} \frac{v_0 \gamma (v_0 - \gamma)}{(v_0 + \gamma)^2} t_1^3$$

oder mit Benutzung von (3) und (4):

$$(24) \quad V_0 = v_0 + \gamma - \frac{v_0 \gamma}{v_0 + \gamma} \frac{\pi^2}{2 T_0^2} t_1^2 - \frac{v_0 \gamma (v_0 - \gamma)}{(v_0 + \gamma)^2} \frac{\pi^3 \lambda}{3 T_0^3 \sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} t_1^3.$$

Als merkwürdig fällt hier in die Augen, dass kein Term erster Ordnung vorkommt, und also, von dem meistens sehr kleinen Term 3. Ordnung abgesehen, eine Verfrühung dieselbe Wirkung hat wie eine Verspätung.

Ferner werde ein Erdinductor betrachtet, der mit gleichmässiger Geschwindigkeit in der Zeit von  $t_0$  bis  $t_0 + \tau$  um  $180^\circ$  gedreht wird.

Die Werthe von  $\varphi'$  und  $v'$  könnten aus den Schlussformeln (17) und (18) hergeleitet werden, sie ergeben sich aber bequemer durch Entwicklung nach Potenzen von  $t$  vor der Integration.

Hierdurch ergibt sich:

$$\begin{aligned}\varphi' &= -\frac{\gamma}{2} \frac{\pi}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} \left[ t + \alpha t^2 + \frac{3\alpha^2 - \varrho^2}{6} t^3 \right] \sin \frac{t - t_0}{\tau} \pi dt \\ &= -\frac{\gamma}{2} \left[ (t_0 + \tau) + t_0 + \alpha \left\{ (t_0 + \tau)^2 + t_0^2 - \frac{4\tau^2}{\pi^2} \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3\alpha^2 - \varrho^2}{6} \left\{ (t_0 + \tau)^3 + t_0^3 - \frac{6\tau^2}{\pi^2} ((t_0 + \tau) + t_0) \right\} \right], \\ v' &= v_0 + \gamma + \frac{\gamma}{2} \frac{\pi}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} \left[ 2\alpha t + \frac{3\alpha^2 - \varrho^2}{2} t^2 + \frac{2(\alpha^3 - \alpha \varrho^2)}{3} t^3 \right] \sin \frac{t - t_0}{\tau} \pi dt\end{aligned}$$

$$= v_0 + \gamma + \frac{\gamma}{2} \left[ 2\alpha \left\{ (t_0 + \tau) + t_0 \right\} + \frac{3\alpha^2 - \varrho^2}{2} \left\{ (t_0 + \tau)^2 + t_0^2 - \frac{4\tau^2}{\pi^2} \right\} \right. \\ \left. + \frac{2(\alpha^3 - \alpha\varrho^2)}{3} \left\{ (t_0 + \tau)^3 + t_0^3 - \frac{6\tau^2}{\pi^2} ((t_0 + \tau) + t_0) \right\} \right].$$

Führt man statt  $t_0$  den Moment  $\vartheta$  der Mitte der Inductorbewegung ein, also  $\vartheta = t_0 + \frac{1}{2}\tau$ , so nehmen diese Formeln eine etwas übersichtlichere Gestalt an:

$$\varphi' = -\gamma \left[ \vartheta + \alpha \left\{ \vartheta^2 + \tau^2 \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \right\} \right. \\ \left. + \frac{3\alpha^2 - \varrho^2}{6} \left\{ \vartheta^3 + 3\tau^2 \vartheta \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \right\} \right], \\ v' = v_0 + \gamma + \gamma \left[ 2\alpha \vartheta + \frac{3\alpha^2 - \varrho^2}{2} \left\{ \vartheta^2 + \tau^2 \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \right\} \right. \\ \left. + \frac{2(\alpha^3 - \alpha\varrho^2)}{3} \left\{ \vartheta^3 + 3\tau^2 \vartheta \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \right\} \right].$$

Die mit  $\omega$  bezeichnete Grösse ist hier  $\gamma [2\alpha\vartheta + \dots]$ , somit also auch hier  $\omega + 2\alpha\varphi'$  der zweiten Ordnung. Das Einsetzen dieser Werthe in (22) liefert endlich:

$$(25) \quad V_0 = v_0 + \gamma - \frac{\varrho^2 + \alpha^2}{2} \frac{v_0 \gamma}{v_0 + \gamma} \vartheta^2 - \frac{\alpha(\varrho^2 + \alpha^2)}{3} \frac{v_0 \gamma (v_0 - \gamma)}{(v_0 + \gamma)^2} \vartheta^3 \\ - \frac{\varrho^2 + \alpha^2}{2} \gamma \tau^2 \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \\ = v_0 + \gamma - \frac{v_0 \gamma}{v_0 + \gamma} \frac{\pi^2}{2 T_0^2} \vartheta^2 - \frac{v_0 \gamma (v_0 - \gamma)}{(v_0 + \gamma)^2} \frac{\pi^2 \lambda}{2 T_0^3 \sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} \vartheta^3 \\ - \gamma \cdot \frac{\pi^2}{2 T_0^2} \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \tau^2.$$

Der Factor  $\frac{1}{4} - 2/\pi^2$  ist = 0,047 358, sodass auch verhältnissmässig bedeutende  $\tau$  auf  $V_0$  nur einen geringen Einfluss ausüben.

Die Formel (25) geht für  $\tau = 0$  in (24) über, wie es ja sein muss.

Um den Grad der Annäherung der Formeln (24) und (25) festzustellen, habe ich ein Beispiel nach denselben numerisch berechnet, und das Resultat mit dem nach den strengen Formeln erhaltenen verglichen.

Für  $\gamma = 1$ ,  $v_0 = -0,26894$  (etwa der Zurückwerfungs-methode entsprechend gewählt)  $\lambda = 0,5$ ,  $T_0 = 20$  Sec.,  $t = 0,5$  Sec. wird in (24) der Term:



0. Ordnung	0,731 06,
2. Ordnung	+ 0,001 134,
3. Ordnung	- 0,000 016,
$V_0 =$	0,731 18.

Andererseits liefern (11) und (12) zunächst  $\varphi' = -0,50571$ ,  $v' = +0,75292$ , woraus dann mit Hülfe von (16) folgt  $V_0 = 0,73117$ .

In (25) kommt es vor allem darauf an, ob der Einfluss von  $\tau$ , der Dauer der Drehung, durch den letzten Term genügend dargestellt wird. Mit Rücksicht hierauf werde gesetzt:  $\gamma = 1$ ,  $v_0 = -0,26894$ ,  $\lambda = 0,5$ ,  $T_0 = 20$  Sec.,  $\vartheta = 0$ ,  $\tau = 2$  Sec.

Es folgt dann der Term 0. Ordnung 0,73106

$$\begin{array}{rcl} \text{,,} & \text{,,} & \text{mit } \tau^2 \quad -0,00234 \\ & & V_0 = \quad 0,72872 \end{array}$$

Die Einsetzung der mit Hülfe von (17) und (18) erhaltenen Werthe  $\varphi' = -0,004668$ ,  $v' = 0,72895$  in (16) ergibt den strengen Werth  $V_0 = 0,72871$ .

Hieraus geht hervor, dass schon die Berücksichtigung des Terms zweiter Ordnung genügt. Die Glieder dritter Ordnung sind wohl ohne praktischen Werth, da schon in der Differentialgleichung, welche ja nur eine angenäherte ist, Grössen von entsprechendem Betrage vernachlässigt sind.

Die erhaltenen Resultate sollen nun auf die Multiplications- und Zurückwerfungsmethode angewendet werden.

Fassen wir zunächst den Fall einer momentanen Induction ins Auge, und sei  $t_1$  die Verspätung des Stosses in einer Richtung,  $t_2$  in der anderen. Wie Hr. Chwolson treffend hervorhebt, sind  $t_1$  und  $t_2$  als constant zu betrachten, da ja die Operation fortgesetzt wird, bis die Ausschläge constant geworden sind. Ferner brauchen  $t_1$  und  $t_2$  nicht untereinander gleich zu sein. Die analogen Bemerkungen werden für die bei einem Erdinductor auftretenden Grössen  $\vartheta_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\vartheta_2$ ,  $\tau_2$  gelten.

Wird die Geschwindigkeit positiv gerechnet im Sinne des jedesmaligen Inductionsstosses, also  $\gamma$  immer +, und werden die  $V_0$  und  $v_0$  bei momentanen rechtzeitigen Stössen entsprechenden Grössen mit  $W_0$  und  $w_0$  bezeichnet, so ist:

$$(26) \quad W_0 = w_0 + \gamma,$$

und nachdem die Ausschläge constant geworden sind, was immer angenommen werden möge, für die Multiplicationsmethode:

$$(27) \quad w_0 = W_0 e^{-\lambda}, \text{ also:}$$

$$(28) \quad W_0 = \frac{\gamma}{1 - e^{-\lambda}}, \quad (29) \quad w_0 = \frac{\gamma e^{-\lambda}}{1 - e^{-\lambda}}.$$

Bei Verspätungen  $t_1$  und  $t_2$  seien die früher allgemein mit  $V_0$  und  $v_0$  bezeichneten Grössen für die Bewegung nach der einen Seite  $V_0^{(1)}$  und  $v_0^{(1)}$ , nach der anderen Seite  $V_0^{(2)}$  und  $v_0^{(2)}$ . Dann ist:

$$(30) \quad v_0^{(1)} = V_0^{(2)} e^{-\lambda},$$

$$(30') \quad v_0^{(2)} = V_0^{(1)} e^{-\lambda},$$

und durch Einsetzen dieser Werthe in (24) geht hervor, dass  $v_0^{(1)}$  und  $v_0^{(2)}$  sich von  $w_0$  nur um Grössen zweiter Ordnung unterscheiden, und dass man also mit Vernachlässigung der vierten Ordnung in den beiden letzten Termen von (24) statt der  $v_0$  einfach  $w_0$  schreiben kann.

Wenn zur Abkürzung

$$(31) \quad \mathfrak{M}(t) = \frac{\pi^2}{2 T_0^2} e^{-\lambda} t^2 + \frac{\pi^2 \lambda}{3 T_0^3} \frac{e^{-\lambda} (2e^{-\lambda} - 1)}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} t^3$$

gesetzt wird, hat man nach (24), (30), (30'):

$$(32) \quad V_0^{(1)} = V_0^{(2)} e^{-\lambda} + \gamma - \gamma \mathfrak{M}(t_1),$$

$$(32') \quad V_0^{(2)} = V_0^{(1)} e^{-\lambda} + \gamma - \gamma \mathfrak{M}(t_2),$$

woraus:

$$(33) \quad \frac{1}{2} (V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma}{1 - e^{-\lambda}} \left[ 1 - \frac{1}{2} (\mathfrak{M}(t_1) + \mathfrak{M}(t_2)) \right].$$

Für einen Erdinductor ergibt sich ebenso:

$$(33') \quad \frac{1}{2} (V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma}{1 - e^{-\lambda}} \left[ 1 - \frac{1}{2} (\mathfrak{M}_e(\vartheta_1, \tau_1) + \mathfrak{M}_e(\vartheta_2, \tau_2)) \right],$$

wo:

$$(31') \quad \mathfrak{M}_e(\vartheta, \tau) = \frac{\pi^2}{2 T_0^2} \left( \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi^2} \right) \tau^2 + \frac{\pi^2}{2 T_0^3} e^{-\lambda} \vartheta^2 + \frac{\pi^2 \lambda e^{-\lambda} (2e^{-\lambda} - 1)}{3 T_0^3 \sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} \vartheta^3.$$

Der beobachtete Schwingungsbogen ist mit  $V_0^{(1)} + V_0^{(2)}$  proportional. Derselbe fällt also bei der Multiplications-

methode stets zu klein aus, wenn die Stösse nicht momentan und rechtzeitig erfolgen.

Die gewöhnlich sich darbietende Aufgabe ist, aus dem beobachteten Schwingungsbogen den wahren Werth der ertheilten Geschwindigkeit  $\gamma$  zu bestimmen. Sei  $\gamma'$  derjenige Werth, den man aus dem beobachteten Schwingungsbogen ohne Rücksicht auf die Correctionen berechnet, also:

$$(34) \quad \frac{1}{2}(V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma'}{1 - e^{-\lambda}},$$

so folgt durch Vergleichung mit (33), resp. (33') in Rücksicht darauf, dass  $\mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{M}_e$  zweiter Ordnung sind:

$$(35) \quad \gamma = \gamma' \left[ 1 + \frac{1}{2}(\mathfrak{M}(t_1) + \mathfrak{M}(t_2)) \right],$$

$$(35') \quad \gamma = \gamma' \left[ 1 + \frac{1}{2}(\mathfrak{M}_e(\vartheta_1, \tau_1) + \mathfrak{M}_e(\vartheta_2, \tau_2)) \right].$$

Ganz analog lässt sich die Zurückwerfungsmethode behandeln.

Für momentane rechtzeitige Stösse wäre hier:

$$(36) \quad w_0 = -W_0 e^{-2\lambda}, \quad (37) \quad W_0 = \frac{\gamma}{1 + e^{-2\lambda}},$$

$$(38) \quad w_0 = -\frac{\gamma e^{-2\lambda}}{1 + e^{-2\lambda}}.$$

Die den grossen Bogen bestimmende Summe der Anfangsgeschwindigkeiten folgt aus:

$$(39) \quad \frac{1}{2}(V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma}{1 + e^{-2\lambda}} \left[ 1 + \frac{1}{2}(\mathfrak{R}(t_1) + \mathfrak{R}(t_2)) \right],$$

und für einen Erdinductor:

$$(39') \quad \frac{1}{2}(V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma}{1 + e^{-2\lambda}} \left[ 1 + \frac{1}{2}(\mathfrak{R}_e(\vartheta_1, \tau_1) + \mathfrak{R}_e(\vartheta_2, \tau_2)) \right],$$

wo:

$$(40) \quad \mathfrak{R}(t) = \frac{\pi^2}{2 T_0^2} e^{-2\lambda} t^2 - \frac{\pi^3 \lambda}{2 T_0^3} \frac{e^{-2\lambda} (1 + 2e^{-2\lambda})}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} t^3,$$

$$(40') \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{R}_e(\vartheta, \tau) &= \frac{\pi^2}{2 T_0^2} e^{-2\lambda} \vartheta^2 - \frac{\pi^3 \lambda}{3 T_0^3} \frac{e^{-2\lambda} (1 + 2e^{-2\lambda})}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} \vartheta^3 \\ &\quad - \frac{\pi^2}{2 T_0^2} \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \tau^2. \end{aligned} \right.$$



$$(26) \quad W_0 = w_0 + \gamma,$$

und nachdem die Ausschläge constant geworden sind, was immer angenommen werden möge, für die Multiplicationsmethode:

$$(27) \quad w_0 = W_0 e^{-\lambda}, \text{ also:}$$

$$(28) \quad W_0 = \frac{\gamma}{1 - e^{-\lambda}}, \quad (29) \quad w_0 = \frac{\gamma e^{-\lambda}}{1 - e^{-\lambda}}.$$

Bei Verspätungen  $t_1$  und  $t_2$  seien die früher allgemein mit  $V_0$  und  $v_0$  bezeichneten Grössen für die Bewegung nach der einen Seite  $V_0^{(1)}$  und  $v_0^{(1)}$ , nach der anderen Seite  $V_0^{(2)}$  und  $v_0^{(2)}$ . Dann ist:

$$(30) \quad v_0^{(1)} = V_0^{(2)} e^{-\lambda},$$

$$(30') \quad v_0^{(2)} = V_0^{(1)} e^{-\lambda},$$

und durch Einsetzen dieser Werthe in (24) geht hervor, dass  $v_0^{(1)}$  und  $v_0^{(2)}$  sich von  $w_0$  nur um Grössen zweiter Ordnung unterscheiden, und dass man also mit Vernachlässigung der vierten Ordnung in den beiden letzten Termen von (24) statt der  $v_0$  einfach  $w_0$  schreiben kann.

Wenn zur Abkürzung

$$(31) \quad \mathfrak{M}(t) = \frac{\pi^2}{2 T_0^2} e^{-\lambda} t^2 + \frac{\pi^2 \lambda}{3 T_0^3} \frac{e^{-\lambda} (2e^{-\lambda} - 1)}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} t^3$$

gesetzt wird, hat man nach (24), (30), (30'):

$$(32) \quad V_0^{(1)} = V_0^{(2)} e^{-\lambda} + \gamma - \gamma \mathfrak{M}(t_1),$$

$$(32') \quad V_0^{(2)} = V_0^{(1)} e^{-\lambda} + \gamma - \gamma \mathfrak{M}(t_2),$$

woraus:

$$(33) \quad \frac{1}{2} (V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma}{1 - e^{-\lambda}} \left[ 1 - \frac{1}{2} (\mathfrak{M}(t_1) + \mathfrak{M}(t_2)) \right].$$

Für einen Erdinductor ergibt sich ebenso:

$$(33') \quad \frac{1}{2} (V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma}{1 - e^{-\lambda}} \left[ 1 - \frac{1}{2} (\mathfrak{M}_e(\vartheta_1, \tau_1) + \mathfrak{M}_e(\vartheta_2, \tau_2)) \right],$$

wo:

$$(31') \quad \mathfrak{M}_e(\vartheta, \tau) = \frac{\pi^2}{2 T_0^2} \left( \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi^2} \right) \tau^2 + \frac{\pi^2}{2 T_0^3} e^{-\lambda} \vartheta^2 + \frac{\pi^2 \lambda e^{-\lambda} (2e^{-\lambda} - 1)}{3 T_0^3 \sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} \vartheta^3.$$

Der beobachtete Schwingungsbogen ist mit  $V_0^{(1)} + V_0^{(2)}$  proportional. Derselbe fällt also bei der Multiplications-

methode stets zu klein aus, wenn die Stösse nicht momentan und rechtzeitig erfolgen.

Die gewöhnlich sich darbietende Aufgabe ist, aus dem beobachteten Schwingungsbogen den wahren Werth der ertheilten Geschwindigkeit  $\gamma$  zu bestimmen. Sei  $\gamma'$  derjenige Werth, den man aus dem beobachteten Schwingungsbogen ohne Rücksicht auf die Correctionen berechnet, also:

$$(34) \quad \frac{1}{2} (V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma'}{1 - e^{-\lambda}},$$

so folgt durch Vergleichung mit (33), resp. (33') in Rücksicht darauf, dass  $\mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{M}_e$  zweiter Ordnung sind:

$$(35) \quad \gamma = \gamma' \left[ 1 + \frac{1}{2} (\mathfrak{M}(t_1) + \mathfrak{M}(t_2)) \right],$$

$$(35') \quad \gamma = \gamma' \left[ 1 + \frac{1}{2} (\mathfrak{M}_e(\vartheta_1, \tau_1) + \mathfrak{M}_e(\vartheta_2, \tau_2)) \right].$$

Ganz analog lässt sich die Zurückwerfungsmethode behandeln.

Für momentane rechtzeitige Stösse wäre hier:

$$(36) \quad w_0 = -W_0 e^{-2\lambda}, \quad (37) \quad W_0 = \frac{\gamma}{1 + e^{-2\lambda}},$$

$$(38) \quad w_0 = -\frac{\gamma e^{-2\lambda}}{1 + e^{-2\lambda}}.$$

Die den grossen Bogen bestimmende Summe der Anfangsgeschwindigkeiten folgt aus:

$$(39) \quad \frac{1}{2} (V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma}{1 + e^{-2\lambda}} \left[ 1 + \frac{1}{2} (\mathfrak{R}(t_1) + \mathfrak{R}(t_2)) \right],$$

und für einen Erdinductor:

$$(39') \quad \frac{1}{2} (V_0^{(1)} + V_0^{(2)}) = \frac{\gamma}{1 + e^{-2\lambda}} \left[ 1 + \frac{1}{2} (\mathfrak{R}_e(\vartheta_1, \tau_1) + \mathfrak{R}_e(\vartheta_2, \tau_2)) \right],$$

wo:

$$(40) \quad \mathfrak{R}(t) = \frac{\pi^2}{2 T_0^2} e^{-2\lambda} t^2 - \frac{\pi^2 \lambda}{2 T_0^2} \frac{e^{-2\lambda} (1 + 2e^{-2\lambda})}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} t^3,$$

$$(40') \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{R}_e(\vartheta, \tau) &= \frac{\pi^2}{2 T_0^2} e^{-2\lambda} \vartheta^2 - \frac{\pi^2 \lambda}{3 T_0^2} \frac{e^{-2\lambda} (1 + 2e^{-2\lambda})}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} \vartheta^3 \\ &\quad - \frac{\pi^2}{2 T_0^2} \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \tau^2. \end{aligned} \right.$$



Die Drehung des Erdinductors wurde auch hier in 2 Sec. ausgeführt. Bei dem einen der benutzten Magnete von 200 mm Länge war  $T_0$  nahe 17 Sec., bei dem anderen 100 mm langen  $T_0 = 30,7$  Sec., was für  $\vartheta = 0$  den relativen Fehler  $+0,00324$ , resp.  $+0,00099$  ergibt. Der beobachtete Bogen ist um den angegebenen Bruchtheil zu vergrössern; man erkennt, dass die Schwingungsdauer von 17 Sec. für fundamentale Messungen nicht genügt.

#### Experimentelle Prüfung der Formeln.

Die oben erhaltenen theoretischen Resultate sind eigenthümlich genug, um eine Bestätigung durch die Beobachtung wünschenswerth zu machen.

Es wurde benutzt ein Galvanometer von Meyerstein mit astatischem Magnetpaar, dessen Schwingungsdauer etwa 35,8 Sec. betrug, und bei der Aufstellung zunächst Sorge getragen, dass die Ruhelage der Symmetrielage entsprach, d. h. dass entgegengesetzt gleiche Ströme beiderseits gleiche Ablenkungen ergaben. Die Scala war vom Spiegel 3378 Scalentheile entfernt, und ihre Theilfehler überstiegen nicht 0,1 mm. Zur Induction diente ein Magnetinductor mit nur 15 Windungen, dessen Bewegung in 0,1 bis 0,2 Sec. ausgeführt werden konnte, und ein kleiner Erdinductor, der sich in 0,2 bis 0,3 Sec. umlegen liess. Die Ruhelage des Galvanometers blieb ungeändert, gleichviel in welcher der beiden Endlagen der inducirende Magnet des Magnetinductors sich befand.

Eine in den Stromkreis eingeschaltete Siemens'sche Widerstandsscala erlaubte, die Dämpfung und den Ausschlag in geeigneten Grenzen zu halten.

Infolge des grossen Werthes von  $T_0$  lassen sich die Inductionsstösse beider Instrumente als momentane betrachten, wie leicht aus den Formeln hervorgeht, und auch Verspätungen oder Verfrühungen derselben Ordnung, wie die Dauer der Bewegung, bleiben ohne bemerkbaren Einfluss. Auf dem Scalentheil 500 befand sich eine deutlich sichtbare Marke, und diese wurde vor jeder Reihe durch Verschiebung der Scala zur Coïncidenz mit der Ruhelage gebracht.



Die Aufgabe, die Inductionsstöße um einen hinreichend genau bekannten Betrag zu früh oder zu spät auszuüben, würde sich mit Hülfe einer Uhr gar nicht oder nur sehr unvollkommen lösen lassen. Es wurden daher zwei weitere Marken symmetrisch zur ersten auf der Scala befestigt und die Bewegung der Instrumente in dem Moment vorgenommen, wo die Marke auf dem Fadenkreuz erschien.

Die Verfrühung oder Verspätung  $t_1$  konnte leicht aus der dem Stosse vorhergehenden Elongation  $\varphi_0$  und der Entfernung  $\varphi_1$  der betreffenden Marke von der Ruhelage berechnet werden.

Da nämlich im Moment der Umkehr die Winkelgeschwindigkeit  $= 0$  ist, folgt aus (5):

$$(42) \quad \varphi = \Phi_0 e^{-at} \cos \varrho t,$$

wenn zunächst die Zeit vom Moment der Umkehr an gerechnet wird.

Die Ruhelage wird passirt zur Zeit  $\pi/2\varrho$ , und die von da an gezählte Verspätung  $t_1$  folgt aus:

$$(43) \quad \Phi_1 = -\Phi_0 e^{-\frac{a\pi}{2\varrho} - at_1} \sin \varrho t_1.$$

Das negative Zeichen hat die Bedeutung, dass im Fall einer Verspätung  $\Phi_0$  und  $\Phi_1$  auf entgegengesetzten Seiten der Ruhelage sich befinden.

Mit Rücksicht auf (3) und (4) kann (43) geschrieben werden:

$$(45) \quad \Phi_1 = -\Phi_0 e^{-\frac{\lambda}{2} - at_1} \sin \varrho t_1,$$

woraus:

$$(45) \quad t_1 = -\frac{1}{\varrho} \frac{\Phi_1 e^{\frac{\lambda}{2}} [1 + at_1 + \frac{1}{2} a^2 t_1^2 + \dots]}{\Phi_0 [1 - \frac{1}{2} \varrho^2 t_1^2 + \frac{1}{120} \varrho^4 t_1^4 - \dots]},$$

eine Formel, welche eine bequeme successive Näherung in leicht ersichtlicher Weise ermöglicht.

Bei anderen Beobachtungen, welche den Einfluss einer langsamen Drehung des Erdinductors zum Gegenstande hatten, wurde  $\Phi_0$  durch einen Vorversuch ermittelt und

dasjenige  $\Phi_1$ , bei dessen Passiren die Drehung zu beginnen hatte, einfach aus (43) berechnet.

Das Folgende enthält die Beobachtungen und ihre Vergleichung mit der Theorie.

Multiplicationsmethode. 21. Aug. 1882.

Erdinductor, möglichst rasch gedreht. Induction durch die horizontale Componente. Seitliche Marken von der mittleren um 50 Scalentheile entfernt.

$$T_0 = 35,84. \quad \lambda_{\text{nat}} = 0,8481.$$

$t_1$ Sec. + Verspätung - Verfrühung	Bogen	Differenz beob.	Differenz ber.	ber. — beob.
0	372,12	—	—	—
+ 6,63	347,20	—25,04	—26,46	—1,42
— 4,67	359,00	—13,24	—13,54	—0,30
0	372,35	—	—	—

Die Bogen sind in Scalentheilen gegeben, welche den Ablenkungswinkeln proportional gemacht sind.<sup>1)</sup> Die Columnne Diff. beob. gibt den Unterschied der Bogen bei unzeitigen Stößen gegen das Mittel der ersten und letzten Beobachtung. Da  $t_2$  hier =  $t_1$ , so ist die Columnne Diff. ber. erhalten aus dem Bogen bei zeitigen Stößen durch Multiplication mit dem in (32) definirten  $\mathfrak{M}(t_1)$ .

Zurückwerfungsmethode. 21. Aug. 1882.

Magnetinductor, möglichst rasch bewegt. Seitliche Marken von der mittleren um 50 Scalentheile entfernt.

$$T_0 = 35,84 \text{ Sec.} \quad \lambda_{\text{nat}} \text{ Mittel} = 0,5643.$$

$t_1$ + Verspätung - Verfrühung	A	B	$\lambda = \log \text{nat} \frac{A}{B}$	$\frac{AA}{B}$ beob.	$\frac{AA}{B}$ ber.	ber. — beob.
0	662,46	376,35	0,5653	—	—	—
+ 4,36	677,60	385,68	0,5636	+ 15,52	+ 14,46	—1,06
0	661,69	376,39	0,5642	—	—	—
— 3,82	674,76	383,78	0,5643	+ 13,07	+ 12,79	—0,28
0	661,69	376,49	0,5639	—	—	—

1) cfr. F. Kohlrausch, Prakt. Physik. 4. Aufl. p. 145 unten. 1880.



$A$  und  $B$  bedeuten den grossen und kleinen Bogen und haben auch die Correction auf Winkelgrössen erhalten. Die aus den einzelnen Reihen folgenden  $\lambda$  weichen von ihrem Mittel im Durchschnitt nur um  $\pm 0,0004$ , also noch nicht 0,1 Proc. ab. Die  $AA$  berechnet sind ähnlich wie oben erhalten mit Benutzung von  $\Re(t_1)$  in (40). Eine Vergleichung der kleinen Bogen ist nicht besonders ausgeführt, weil dieselben mit Rücksicht auf das sich constant ergebende  $\lambda$  zu entsprechenden Resultaten führen würden.

Zurückwerfungsmethode. 22. Aug. 1882.

Induction durch die Verticalcomponente. Seitliche Marken um 13,5 Scalentheile von der mittleren entfernt. Die Drehung wurde beim Passiren der Marke, also 3 Sec. zu früh, begonnen und in sechs Secunden nach der Uhr möglichst gleichmässig ausgeführt.

$T_0 = 35,89$  Sec.  $\lambda_{\text{nat}}$  Mittel = 0,8442.

$\tau$ Dauer der Drehung	$A$	$B$	$\lambda$	$AA$ beob.	$AA$ ber.	beob. — ber.
0,2 Sec.	385,16	165,47	0,8449	—	—	—
6	382,78	164,69	0,8434	—2,39	—2,51	—0,12
0,2	385,18	165,54	0,8445	—	—	—
6	382,60	164,54	0,8438	—2,46	—2,51	—0,05
0,2	384,93	165,47	0,8443	—	—	—

Auch hier ist die Uebereinstimmung der  $\lambda$  eine gute (bis auf  $\pm 0,00046$ ), sodass man auf eine Vergleichung der  $B$  verzichten kann. Da  $\theta$ , die Verspätung der Mittelzeit der Drehung, = 0 war, hat man nach (40') zur Rechnung nur anzuwenden:

$$\Re_c(0, \tau) = -\frac{\pi^2}{2T_0^2} \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \tau^2.$$

Versuche über den Einfluss der Dauer der Drehung bei der Multiplicationsmethode sind nicht angestellt, da dieser hier von dem in demselben Sinne wirkenden einer Unrechtzeitigkeit sich schwer trennen liesse.

Die Beobachtung hat also durchgängig eine Bestätigung der Theorie ergeben.

Die entwickelten Formeln werden in den meisten Fällen



nur benutzt werden, um eine Schätzung für die Grösse der möglichen Fehler zu gewinnen; zu einer wirklichen Correction erhaltener Beobachtungsdata wird man sie hingegen in dem sehr wichtigen Falle grosser Erdinductoren verwerthen. Es müssen die Beobachtungen dann aber auch in geeigneter Weise ausgeführt werden. Da in (40') der Term mit  $\vartheta^2$  schon für verhältnissmässig kleine  $\vartheta$  grössere Werthe annimmt, als der mit  $\tau^2$ , so wird man bestrebt sein müssen,  $\vartheta$  (die Verspätung der Mittelzeit der Drehung) möglichst nahe  $= 0$  zu machen.

Man bringe also auf der Scala Marken an der Stelle an, welche einer Verfrühung um  $\frac{1}{2}\tau$  entsprechen, und führe, im Moment des Passirens der Marke beginnend, die Drehung gleichmässig in der Zeit  $\tau$  aus.

Bei einigermassen kräftiger Dämpfung wird für die Zurückwerfungsmethode dann die Umkehr nicht auf der Ruhelage erfolgen.

Die Resultate vorstehender Arbeit mögen noch einmal kurz zusammengefasst werden.

Für die Fälle, wo ein momentaner Inductionsstoss einen gedämpften Magnet nicht beim Passiren der Ruhelage trifft, oder wo die Inductionswirkung eine endliche Dauer hat, sind strenge und bequeme genäherte Formeln gegeben, und letztere auf die Multiplications- und Zurückwerfungsmethode angewandt.

Bei der ersteren fällt die Elongation stets zu klein aus, wenn die Induction nicht momentan und rechtzeitig geschieht, bei letzterer für unrechtzeitige momentane Stösse zu gross, während unter Benutzung eines gleichmässig gedrehten Erdinductors je nach Umständen die Abweichungen nach beiden Seiten liegen können.

Darmstadt, 23. Aug. 1882.

**VIII. Beiträge zu den Beziehungen zwischen Fluidität und galvanischem Leitungsvermögen; von Carl Stephan in Görlitz.**

(Theilweise umgearbeitete Inauguraldissertation; mitgetheilt vom Hrn. Verfasser).

**Einleitung.**

Den Ausgangspunkt vorliegender Arbeit bildet die bekannte Annahme, dass der electriche Widerstand einer Lösung sich zusammensetzt aus den Bewegungswiderständen, welche die Bestandtheile des Electrolytes an den Theilchen des Lösungsmittels, aneinander und vielleicht noch an unzersetzten Moleculen des Electrolytes finden, während das lösende Medium nur als Mittel dient, in welchem die Wanderung der Ionen stattfindet. Bei verdünnten Lösungen vereinfacht sich, wie F. Kohlrausch<sup>1)</sup> bemerkt, dieser Vorgang der Leitung: je mehr nämlich die Anzahl der Theilchen des Lösungsmittels diejenige des Electrolytes überwiegt, desto mehr wird wesentlich nur die moleculare Reibung der Ionen an den Theilchen des Lösungsmittels, nicht aber ihre Reibung aneinander in Betracht kommen, sodass also der electriche Widerstand sehr verdünnter Lösungen nur eben bestünde aus der Reibung der Ionen und der durch ihre Bewegung mitbewegten Theilchen des Lösungsmittels.

Die Aehnlichkeit, welche nach dieser Vorstellung zwischen „electrolytischer“ und „innerer Reibung“ besteht, hat mehrfach Anlass gegeben, nach Analogien zwischen diesen beiden Arten der Reibung, oder zwischen ihren Reciproken, dem electriche Leitungsvermögen und der Fluidität zu suchen.

Um die Fluidität des Mediums, in dem die Bewegung der Ionen geschieht, zu ändern, hat man verschiedene Mittel angewandt.

G. Wiedemann<sup>2)</sup> erreichte diesen Zweck durch Aende-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 167. 1879.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99.** p. 229. 1856.



rung der Concentration und fand für Lösungen von  $\text{CuSO}_4$ ...etc. das galvanische Leistungsvermögen dem Salzgehalt direct, dem Reibungscoefficienten der Lösung umgekehrt proportional. Augenscheinlich liegen hier aber ziemlich complicirte Verhältnisse vor, und man vermag nicht den Einfluss der einzelnen massgebenden Umstände auf das galvanische Leistungsvermögen zu trennen.

Grottrian<sup>1)</sup> variierte die Temperatur der untersuchten Lösungen, wodurch er den Vortheil eines gleichbleibenden Procentgehaltes erreichte, und constatirte die grösste Aehnlichkeit zwischen den Aenderungen der Fluidität und der Leitungsfähigkeit durch die Temperatur. Da er jedoch meist concentrirte Lösungen benutzte, bei denen der Leitungsvorgang ein verwickelter ist, so sind auch die von ihm gefundenen Beziehungen theils verwickelter, theils unbestimmter Natur.

Ich selbst habe einen dritten Weg eingeschlagen, nämlich das Lösungsmittel geändert und Lösungen geringer Concentration (nicht über 5 Proc.) von:

$\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{KJ}$

in mehreren Gemischen von Wasser und Alkohol bei verschiedenen Temperaturen in Beziehung auf ihre galvanische Leitungsfähigkeit untersucht. Ferner wurde die Fluidität des Lösungsmittels bestimmt.

Die Beobachtungen sind zunächst zu einer Vergleichung der Temperaturcoefficienten des Leistungsvermögens und der Fluidität des Lösungsmittels verwerthet, dann ist unter Hinzuziehung der Messungen von Kohlrausch über wässrige Lösungen der Einfluss der Fluidität des Lösungsmittels auf die galvanische Leitungsfähigkeit betrachtet.

Für die Beschränkung auf verdünnte Lösungen waren die schon oben angedeuteten Erörterungen von Kohlrausch massgebend, der darauf hinwies, dass man die Vorgänge bei der Electrolyse am vortheilhaftesten an verdünnten Lösungen studiren könne.

1) Grottrian, Pogg. Ann. 157. p. 130. 1876 und Wied. Ann. 8. p. 530. 1879.



Unbedenklich erweitere ich seine Ausführungen dahin, dass bei verdünnten Lösungen auch etwa vorhandene Beziehungen zwischen Fluidität und electricischem Leitungsvermögen sich klarer und deutlicher zu erkennen geben werden als bei den concentrirten. Je bedeutender ferner die innere Reibung der lösenden Flüssigkeit ist, und je grösser demnach der Widerstand, den dieselbe den wandernden Bestandtheilen entgegensetzt, um so mehr wird voraussichtlich der Einfluss der inneren Reibung auf das galvanische Leitungsvermögen die Einwirkungen anderer, dasselbe bedingenden Factoren überwiegen, und um so eher kann man hoffen, die Beziehungen zu erkennen, die zwischen electricischer und innerer Reibung bestehen. Dies bestimmte zum Theil die Wahl des Lösungsmittels: Gemische aus Alkohol und Wasser, deren manche nach Poiseuille<sup>1)</sup> eine mehr als dreimal so grosse innere Reibung besitzen, als das Wasser.

Die Beobachtungen geschahen im physikalischen Institute der Universität Breslau; Wägungen wurden auf einer grossen Staudinger'schen Kilogrammwaage (die bei geringen Belastungen auf 1 mg etwa 1,4 Scalentheile Ausschlag gab), spec. Gewichtsbestimmungen auf einer Mohr'schen Waage, welche die vierte Decimale zu schätzen erlaubte, ausgeführt. Die beobachteten Werthe der spec. Gewichte wurden wegen des Gewichtes der verdrängten Luft corrigirt. Zur Berechnung des Gehaltes der Flüssigkeiten an absolutem Alkohol benutzte ich die Tabellen von Mendelejeff.<sup>2)</sup>

An dieser Stelle habe ich den Herren Prof. Dr. Dorn und Dr. Meyer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, die sie mir zu Theil werden liessen, und für das Wohlwollen, mit dem sie mir unter missgünstigsten Verhältnissen stets entgegengekommen sind. Ebenso danke ich den Herren Dr. Kuschel und Dr. Schumann, welche mir bei dem chemischen Theile der Untersuchung mit ihrem Rathe zur Seite standen.

1) Poiseuille, *Mém. des savants étrang.* 9.

2) Musprat, *Chémie.*

## Beobachtungen.

Meine Beobachtungen waren zweifacher Art; die einen bezweckten die Gewinnung der Reibungsconstanten der Lösungsmittel, die anderen die Bestimmung der Leitungsfähigkeiten der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen. Ich beschreibe zunächst die ersteren.

Es waren

## Strömungsversuche

angestellt mit einem Apparate, wie ihn ähnlich Hr. Prof. Dorn sich früher zu eigenen Untersuchungen construiert hatte. Die beigelegte Fig. 1 mag ihn veranschaulichen. Aus einer sehr grossen Flasche (*f*) führen luftdicht drei Röhren, die durch Schläuche von ungeschwefeltem Kautschuk, bez. mit dem Recipienten einer Luftpumpe, einem Manometer (*m*) und einer Vorlage (*v*) verbunden sind. An letzterer ist durch einen Gummischlauch eine kleine Pipette (*p*) befestigt, an



Fig. 1.

der durch zwei Marken ein bestimmtes Volumen abgetheilt ist; an der Pipette sitzt die Capillare (*c*), und beide tauchen in einen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Zylinder, der umgeben wird von dem als Heizbad dienenden, wasser-gefüllten Bechergläse. Wesentlich sind an dem Apparate noch Thermometer zur Bestimmung der Temperatur der strömenden Flüssigkeit. (Der Beobachter hatte zwei in ihren Angaben

möglichst verglichene Thermometer, von denen leider das ungenauere, in Grade getheilte innerhalb der strömenden Flüssigkeit Platz fand, während das bessere Instrument — es war in  $\frac{1}{10}$  Grade getheilt — seiner bedeutenden Länge wegen im Wasserbade untergebracht werden musste.) Von Wichtigkeit sind endlich die beiden Hähne *h* und *h'*; der eine (*h*) verschliesst die zur Luftpumpe führende Röhre, der andere



( $h'$ ) trennt den Raum der Pipette von dem der Vorlage und der grossen Flasche. Sollte beobachtet werden, so wurde nach Verdünnung der Luft in der Flasche ( $f$ )  $h$  geschlossen,  $h'$  geöffnet, und der Zeitraum gemessen, innerhalb dessen sich das zwischen den Marken der Pipette liegende Volumen mit Flüssigkeit erfüllte. Aus dieser Zeit, aus dem durch das Manometer angezeigten Drucke und den Dimensionen der Pipette und Capillare konnte alsdann nach dem Poiseuille'schen Gesetze die Constante der inneren Reibung für die Temperatur bestimmt werden, welche das Thermometer anzeigte.

Zur Zeitmessung diente eine Secunden schlagende Pendeluhr, die in der Nähe des Apparates stand. Bei der Bestimmung des Druckes, welcher die Flüssigkeit durch die Capillare trieb, wurde als Temperatur des Quecksilbers im Manometer die Temperatur der Umgebung angenommen. Eine Regulirung desselben, wie sie z. B. Rosencranz<sup>1)</sup> anwandte, konnte hier nicht angebracht werden. Darum verminderte sich während eines jeden Versuchs die Differenz der Quecksilberhöhen in den Schenkeln des Manometers, und zwar, je nach der Natur der strömenden Flüssigkeit, in höherem oder geringerem Grade. Bei reinem Wasser betrug die Veränderung des Manometerdruckes bis zu 1 mm Quecksilber; enthielt aber die strömende Flüssigkeit Alkohol und lief bei höherer Temperatur in die Pipettenkugel, so wuchs die Verminderung auf das Doppelte und Dreifache. Zur Rechnung wurde stets das arithmetische Mittel aus den am Anfange und am Ende jedes Versuches abgelesenen Quecksilberständen benutzt. Infolge dieser Verhältnisse war es von Vortheil, einen möglichst hohen Druck anzuwenden; dies habe ich gethan, so weit es erlaubt schien ohne Gefahr für die grosse Flasche. An dem durch das Manometer angezeigten Druck musste noch eine Correction angebracht werden wegen der Niveaudifferenzen der Flüssigkeiten im Cylinder und der Pipette. Die Fig. 2 wird die dabei in Betracht kommenden Verhältnisse überblicken lassen; sie stellt den

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.



oberen Theil des Cylinders (*g*) vor; in ihm die Pipette und Capillare in derjenigen Stellung, welche mir am vortheilhaftesten erschien. Das untere Ende der Capillare befindet sich in ziemlicher Entfernung von dem Boden des Cylinders; denn da die Flüssigkeiten wegen ihres Gehaltes an Alkohol nicht filtrirt werden durften, musste angenommen werden,

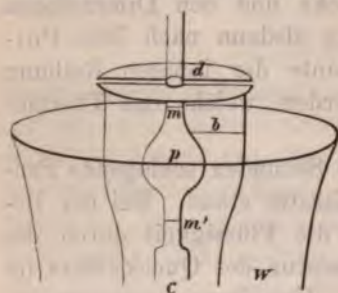


Fig. 2.

dass sich am Boden des Cylinders mechanische Bestandtheile absetzten; — zu dem Ende habe ich auch vor jedem Versuche die Flüssigkeit sich selbst überlassen. — Damit glaubte ich am besten das Aufsaugen von Unreinigkeiten in die Capillare verhindern zu können.

(*d*) ist ein Deckel, der die Verdunstung des Alkohols verhindern sollte, (*w*) das Wasserbad, welches die Capillare in ganzer Ausdehnung, von der Kugel der Pipette aber nur einen Theil umgab, weil das sehr hohe Becherglas im Verhältniss zur Länge der Capillare und Pipette um ein geringes zu niedrig war.

Am Anfange eines jeden Versuchs stand nun die Flüssigkeit im Cylinder in einer Horizontalen mit der oberen Marke der Pipette; zu Ende beim Punkte *b*. Die Entfernung  $\overline{mb}$  wurde mehrere male auf 18 mm bestimmt. Zwischen den Marken *m* und *m'* lag eine Strecke von 70 mm. Behalf ich mich also mit einem Mittelwerthe, so hatte ich von dem Manometerdrucke, der die Flüssigkeit in die Capillare trieb, den Druck einer Flüssigkeitssäule abzuziehen, die vom unteren Ende der Capillare bis in die Mitte von  $\overline{mm'}$  reichte. — Die Marken waren gleichweit von dem Umfange der Pipettenkugel entfernt — und hinzuzuzählen war der Druck einer Flüssigkeitssäule von demselben Anfange aus bis in die Mitte von  $\overline{mb}$ ; d. h. der Manometerdruck war um 26 mm Flüssigkeitsdruck zu vermehren.

Dies war die einzige Correction, welche an den beobachteten Zahlen angebracht wurde. Die Veränderungen der Dimen-

sionen der Capillare und Pipette durch die Temperatur, sowie der Umstand, dass die Pipettenkugel nicht vollständig von dem Wasserbade umgeben, und darum die eingeströmte Flüssigkeit nicht mehr genau die Temperatur des Versuchs besass, bei welcher das in der theoretischen Formel auftretende Volumen gemessen werden sollte, konnten nur eine minimale Fehlerquelle abgeben.

Fehler konnten endlich durch die Schwierigkeit entstehen, die Temperatur des Wasserbades während der lange dauernden Versuche allein durch untergesetzte Flammen constant zu erhalten. Von fünf zu fünf Minuten wurde die Temperatur vermerkt und als Versuchstemperatur das Mittel genommen. Bei den meisten der späteren Versuche gelang es, durch Probiren der Flamme eine solche Stellung zu geben, dass eine Schwankung des Thermometers nicht eintrat.

Die Länge der Capillare betrug  $l = 23,13$  cm. Ihr Radius war durch Wägung des von ihr gefassten Quecksilbers bestimmt worden,  $r = 0,014545$  cm. Das Volumen der Pipette — ebenfalls durch Wägung ermittelt — war  $v = 24,5418$  ccm, während das Volumen der grossen Flasche zu schätzen ist auf 22000 ccm. Das Thermometer war in  $\frac{1}{10}$  Grade getheilt und hatte einen Fehler von  $-0,23^\circ$ .

Die Constante der inneren Reibung hat Hr. Prof. O. E. Meyer<sup>1)</sup> in den Mittheilungen der Versuche von Rosen-  
cranz defnirt. Wenn ich also den für Breslau geltenden Werth der Schwere ( $g = 9,811$  m) und den von Kohlrausch<sup>2)</sup> angegebenen Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers benutzte, so war die gesuchte innere Reibung der Flüssigkeiten zu berechnen nach der Formel:

$$\eta = \frac{13,596 \cdot 98,11 \cdot \pi \cdot (0,014545)^4 \cdot p \cdot z}{8 \cdot 23,13 \cdot 24,5418 (1 + 0,0001815 \cdot t)},$$

worin  $p$  den (corrigirten) Druck in Millimetern Quecksilber,  $z$  die Ausflusszeit in Secunden,  $t$  die Temperatur des Quecksilbers im Manometer bedeutet. Der so erhaltene Zahlenwerth stellt die Constante der inneren Reibung dar, bezogen auf Quadratcentimeter.

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

2) Kohlrausch, prakt. Phys. Tab. 9.



Um über die Brauchbarkeit des im Vorigen beschriebenen Apparates ein Urtheil zu gewinnen, verfuhr ich folgendermassen: Erstens verdünnte ich die Luft in der grossen Flasche, schloss die beiden Hähne  $h$  und  $h'$  und überliess dann alles während einiger Zeit sich selbst. Es zeigte die Beobachtung des Manometers, dass alle hergestellten Verbindungen luftdicht waren. Ferner stellte ich Strömungsversuche mit destillirtem Wasser an bei verschiedenen Temperaturen und verglich die von mir beobachteten Werthe der Reibungsconstanten mit denjenigen, welche die von Hrn. Prof. O. E. Meyer aus Poiseuille's Beobachtungen hergeleitete Formel liefert. In der nächsten Tabelle sind letztere den von mir gefundenen Zahlen gegenübergestellt.

Tabelle I.

Quecksilber im Man. 13°.

Temperat. o	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	$\eta$ beob.	$\eta$ nach Poiseuille	$\Delta$
13,62	147,4	1949	0,011 836	0,011 860	+ 24
13,92	156,0	1828	11 748	11 766	+ 18
14,50	140,8	2001	11 607	11 587	- 20
20,13	149,3	1665	10 241	10 050	-191
25,67	159,4	1350	0,008 865	8 824	- 41
27,02	201,7	1046	8 692	8 560	-132
30,00	152,4	1284	7 878	8 018	+140

Es zeigt sich also eine Abweichung bis zu 2% von den Werthen, die Poiseuille fand. Obiges sind die allerersten Beobachtungen, bei denen mir Uebung in der Erhaltung der Temperatur fehlte. Dies, glaube ich, hat die bedeutenden Abweichungen in den hohen Temperaturen verursacht.

Das Folgende bringt zunächst die Beobachtungen Poiseuille's über die innere Reibung von Alkoholgemischen, von welchen im Folgenden öfters Gebrauch gemacht werden wird.

Tabelle II.

Poiseuille's Beobachtungen

über den Ausfluss von Alkoholgemischen aus Capillaren.

Es flossen stets aus 13 cm unter einem Drucke von 140 mm Quecksilber von der Temperatur 10°. Die Länge der Capillare betrug 24,5 cm; ihr Radius war = 0,018 cm.



Gewichtstheile Wasser zugesetzt zu 73,512 Ge- wichtsth. Alkohol	Dichtigkeit 10°	Ausfluss- zeit Sec.	Gewichtstheile Wasser zugesetzt zu 73,512 Ge- wichtsth. Alkohol	Dichtigkeit 10°	Ausfluss- zeit Sec.
0	0,8001	682	226,487	0,9606	1444
26,487	8557	1158	276,487	9672	1326
36,487	8793	1336	386,487	9734	1227
76,487	9243	1731	676,487	9798	841
86,487	9311	1732	1026,487	9820	760
106,487	9349	1726	1276,487	9893	694
126,487	9400	1723			

Die nächste Tabelle enthält die von mir beobachteten Reibungsconstanten einer Mischung von 49 Gewichtstheilen Alkohol und 51 Gewichtstheilen Wasser. Ueber die unter „berechnet“ stehenden Zahlen soll bald gesprochen werden.

Tabelle II.

Procentgehalt an Alkohol 49,00.

Quecksilber im Man. 13°.

Temperat. 0	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	$\eta$ beob.	$\eta$ ber.	$\Delta$
10,00	182,3	5502	0,04133	0,04128	+ 5
12,42	179,0	5090	3754	3789	- 35
13,42	136,4	6501	3653	3639	+ 14
14,99	169,1	4935	3438	3464	- 26
18,30	189,3	3974	3099	3113	- 14
20,20	180,5	3961	2926	2929	- 3
21,39	209,0	3281	2825	2822	+ 3
25,00	189,6	3266	2551	2532	+ 19
25,01	198,9	3065	2524	2530	- 6
30,77	192,6	2696	2139	2145	- 6
31,20	204,2	2498	2102	2121	- 19

So weit es möglich war, kam es darauf an, aus den vorstehenden Beobachtungen das Gesetz der Abhängigkeit der Reibungsconstante von der Temperatur zu ermitteln. Dabei habe ich mich angeschlossen an das Verfahren, dessen sich Hr. Prof. Meyer bei der Bearbeitung der Poiseuille'schen Zahlen für Wasser bedient hat. War die für Wasser sich bewährende Form des Gesetzes auch auf alkoholische Flüssigkeiten anwendbar, dann mussten sich die reciproken Werthe der Reibungsconstanten darstellen lassen durch die Formel:

$$\frac{1}{\eta} = a + b \cdot t + c \cdot t^2.$$

in welcher  $a$ ,  $b$ ,  $c$  Constanten,  $t$  die Temperatur der Flüssigkeit bedeuten. Die Constanten bestimmte ich aus folgenden, durch lineare Interpolation aus den beobachteten erhaltenen Zahlen:

$\eta$ bei $10^\circ = 0,04133$	$\eta$ bei $25^\circ = 0,02537$
" " $15 = 3464$	" " $30 = 2194$
" " $20 = 2946$	

und fand so die Formel:

$$\eta = \frac{0,06053}{1 + 0,04053 \cdot t + 0,0006053 \cdot t^2}$$

Mittelst derselben sind die Zahlen der vorletzten Reihe obiger Tabelle berechnet worden.

Weil kleine Abweichungen in dem Gehalte an Alkohol der untersuchten Lösungen nicht vermieden werden konnten, habe ich noch folgende Strömungsbeobachtungen ausgeführt.

Tabelle IV.

Quecksilber im Man.  $13^\circ$ .

Procentgeh. an Alkohol 48,55.

Temperat. 0	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	$\eta$ beob.	$\eta$ ber.	$\Delta$
12,56	196,6	4641	0,03759	0,03771	-12
13,42	158,3	5526	3604	3639	-35
23,61	214,2	3009	2656	2638	+18
26,47	210,7	2759	2395	2424	-28
30,02	213,9	2484	2189	2191	-2

Die Zahlen der vorletzten Columnne sind mittelst der aus den vorhergehenden Beobachtungen gefolgerten Formel berechnet worden; sie bestätigen, was aus den Angaben Poiseuille's ersichtlich ist, dass die Constante der inneren Reibung durch einen geringen Zusatz von Wasser zu Mischungen des angegebenen Verhältnisses nicht geändert wird.

Zur weiteren Vergleichung stehen mir nur die Angaben Poiseuille's zu Gebote, und auch sie nur liefern ein spärliches Material; nämlich die Reibungsconstante für die Temperatur  $10^\circ$ . Dafür fanden:

$$\begin{array}{ll} \text{Poiseuille } \eta = 0,04175 \\ \text{Stephan } = 4133 \end{array}$$

Je nach dem Zwecke, dem die Werthe der Reibungsconstanten dienen sollten, wurden noch andere Mischungen von Alkohol und Wasser in mehr oder wenig eingehender Weise untersucht. Ich verzeichne die erhaltenen Resultate.

Tabelle V.

Quecksilber im Man. 13°.

Procentgeh. an Alkohol 70,00.

Temperat. o	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	$\eta$ beob.	$\eta$ ber.	$\Delta$
10,19	210,4	3764	0,03263	0,03253	+10
11,80	204,6	3657	3083	3083	$\pm 0$
14,98	201,7	3331	2768	2782	-14
16,10	204,1	3187	2680	2687	-7
19,89	203,2	2892	2421	2395	+26
20,13	198,7	2902	2376	2389	-13
21,52	202,9	2722	2277	2283	-7
24,78	198,2	2579	2104	2082	+22
25,01	200,1	2509	2068	2079	-11
28,49	202,4	2264	1888	1884	+4
29,20	187,4	2318	1849	1848	+1

Die unter „berechnet“ aufgeführten Werthe sind aus einer Formel gefunden, die auf schon angegebene Weise aus nachstehenden Werthen von  $\eta$  abgeleitet ist:

10°	= 0,03279
15	2789
20	2368
25 $\eta$	2069
30	1809

Die Formel aber lautet:  $\eta = \frac{0,04726}{1 + 0,03970 t + 0,0004662 \cdot t^2}$

Eine wasserreichere Mischung enthielt 35,11% Alkohol, also ziemlich genau die Hälfte der eben untersuchten. Aus folgenden drei Beobachtungen:

Tabelle VI.

Quecksilber im Man. 12,5°.

Procentgeh. a. Alkohol 35,11.

Temperatur o	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	$\eta$ beob.
10,21	178,1	5273	0,03869
22,59	168,5	3678	2553
29,94	178,6	2796	2057

ergibt sich die Formel:  $\eta = \frac{0,05703}{1 + 0,04220 t + 0,0006111 \cdot t^2}$



Endlich werde ich von folgenden Werthen der Reibungs-  
constante Gebrauch machen:

Tabelle VII.

Procentgehalt an Alkohol	Temp. °	$\eta$
13,73	10,0	0,02635 (v. Poiseuille)
60,3	20,51	2771
60,3	29,90	2001
78,3	12,08	2794

Zu den gesammten Strömungsbeobachtungen erlaube ich mir einige Bemerkungen. Aus den für die Constante der inneren Reibung berechneten Formeln geht hervor, dass mit Zunahme der Fluidität von dem Minimum derselben aus ihre Temperaturcoefficienten abnehmen, sobald man sich nach der Seite des absoluten Alkohols hin wendet; dass sie aber zunehmen, je wasserreicher die Mischung wird. Dies wird in der Folge mit anderen Beobachtungen in Beziehung gesetzt werden.

Eine recht merkwürdige Beziehung besteht zwischen den Werthen der Reibungsconstanten der beiden zuletzt untersuchten Mischungen, deren eine 70,00%, deren andere 35,11% Alkohol enthält. Bildet man  $\eta$  für beide Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen, so gelangt man zu folgenden Zahlen:

70 %	Alkohol	35,11 %
$\eta$	Temperat. °	$\eta$
0,03279	10	0,03899
2789	15	3268
2368	20	2769
2069	25	2373
1809	30	2057

Beide Zahlenreihen sind fast völlig gleich, nur um 5° Temperaturdifferenz gegeneinander verschoben.

#### Beobachtungen des Leitungsvermögens.

Ich gehe nun über zu der Beschreibung derjenigen Beobachtungen, durch welche die mit den eben besprochenen Flüssigkeiten hergestellten Lösungen von Chloriden und Jodiden auf ihr electrisches Leitungsvermögen geprüft wurden. Die Methode der Versuchsanordnung wich nur in geringen

Dingen ab von derjenigen, welche F. Kohlrausch am Eingange seines Aufsatzes<sup>1)</sup> mittheilt. Auch hier wurden die Ströme eines mit einem massiven Eisenkerne statt des Drahtbündels versehenen Inductionsapparates durch die Lösungen hindurchgeschickt; die Widerstandsgefäße waren nach den Angaben von Kohlrausch (von E. Hartmann in Würzburg) gearbeitet. Die Messung der Widerstände geschah nach der Brückenmethode mittelst eines (von Hrn. Prof. Dorn calibrirten) Siemens'schen Universalwiderstandskastens; nur trat an die Stelle des Dynamometers ein Telephon (von Siemens und Halske in Berlin). Ferner hatte Hr. Prof. Dorn nach dem Vorgange von Quincke speciell zu diesen Versuchen ein Rheochord construirt, in der doppelten Absicht, es sollten Bruchtheile von S.-E. gemessen werden können, sodann aber sollte es dem Beobachter möglich sein, ohne seine Aufmerksamkeit von dem Geräusche des Telephons ablenken zu müssen, schnell und leicht geeignete Widerstände ein- und ausschalten zu können.

Die Fig. 3 stellt es dar: Auf der mit einer Theilung versehenen hölzernen Unterlage (*u*) ist ein Glasrohr (*r*) be-

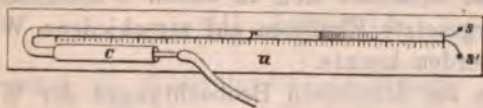


Fig. 3.

festigt, in dessen Inneren zwei feine Platindrähte getrennt voneinander ausgespannt sind. Ihre Enden münden in zwei Klemmschrauben (*s* und *s'*). *c* ist eine Trockenröhre, durch einen Gummischlauch mit dem Glasrohr verbunden. Von derselben aus führt ein Gummischlauch zu dem Munde des Beobachters. Bringt man nun in die Röhre (*r*) einen kleinen Quecksilberfaden von wenigen Centimetern Länge, so vermag der Beobachter denselben durch Saugen leicht hin und her zu bewegen, und da durch das Quecksilber die getrennten Platindrähte verbunden werden, den Uebertritt des Stromes von dem einen zum anderen an beliebigen Stellen zu bewerkstelligen, d. h. beliebige Widerstände ein- und auszuschalten.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1. 1879.



Da sich überdies bei der Verschiebung des Quecksilberfadens kein störendes Geräusch hören liess, so genügte das Rheochord seinen Zwecken vortrefflich. Die Verbindung aller genannten Apparate untereinander wird durch Fig. 4 veranschaulicht. *U* ist der Universalwiderstandskasten mit seinen drei Zweigen *A*, *B*, *C*. Zu dem Zweige *A* gehört noch das Rheochord *R*. *G* ist das Widerstandsgefäss mit

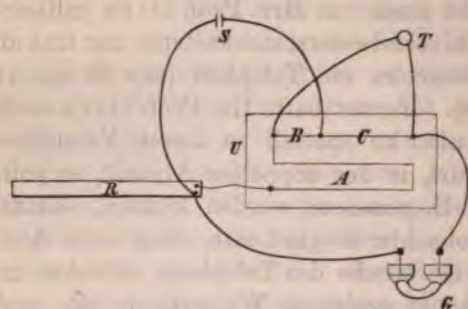


Fig. 4.

der zu untersuchenden Flüssigkeit, *S* die Stromquelle, *T* das Telephon. Dies die schematische Anordnung. In Wirklichkeit war der Inductionsapparat in einem entfernten Zimmer aufgestellt, damit der

Ton des Telephons nicht beeinträchtigt würde. Die Widerstandsgefässe befanden sich in einem Wasserbade, welches durch untergesetzte Flammen auf verschiedene Wärmegrade gebracht werden konnte.

Ehe an die definitiven Beobachtungen der Widerstände gegangen werden konnte, war sowohl das Rheochord bezüglich seines Widerstandes auszumessen, als auch der Widerstand zu bestimmen, welchen die mit Quecksilber gefüllten Gefässe bei der Temperatur  $0^{\circ}$  haben. — Kohlrausch bezeichnet diesen Widerstand mit  $w_0$  und nennt ihn „Widerstandscapacität“. — Beide Bestimmungen geschahen auf bekannte Weise. Das Rheochord wurde von 20 zu 20 cm der 1 m langen Scala ausgemessen, weil die Widerstände ziemlich proportional der Länge des Drahtes wuchsen. Ich führe dieselben an für die Temperatur  $20^{\circ}$ , bei welcher sie beobachtet wurden.

Scalentheile . . . .	0	20	40	60	80	100
Widerstände in S.-E.	25,765	20,820	15,878	10,953	6,025	1,093



Die Widerstandscapacitäten der drei Widerstandsgefäße, die mir zur Verfügung standen, und die ich mit I, II, III bezeichnen will, vom engsten angefangen bis zum weitesten, wurden mit Hülfe von concentrirter Kochsalzlösung und einer Bittersalzlösung vom spec. Gew. 1,187 bei 18° — beide Flüssigkeiten sind von Kohlrausch empfohlen — gemessen. Die folgenden Zahlen sind die beobachteten Werthe von  $w_0$ .

Tabelle VIII.

Gefäß	Kochsalzlösung		Bittersalzlösung	
I	0,001 635 4	0,001 629 2	0,001 625 3	—
	1 633 8	1 628 2	1 624 8	0,001 621 4
II	0,000 634 1	0,000 636 8	0,000 638 7	0,000 633 8
	637 1	637 2	636 9	634 6
III	0,000 257 7	0,000 257 5	0,000 258 5	0,000 257 1
	259 1	257 4	258 0	257 3

Als Mittelwerthe habe ich zur Rechnung die folgenden benutzt:

$w_0$  für I 0,001 630 9  
 „ II 0,000 637 6  
 „ III 0,000 257 8

Was sonst die Widerstandsbeobachtungen betrifft und ihre Berechnung angeht, so sei Nachstehendes bemerkt: Die untersuchten Flüssigkeiten waren Lösungen von:

NaCl; KCl; LiCl; NaJ; KJ

in drei verschiedenen Concentrationen, deren keine 5% überstieg. Eine jede kam zunächst in allen drei Gefäßen und bei drei verschiedenen Temperaturen zur Beobachtung. Die Bestimmung des Widerstandes geschah so: Es wurde der Widerstand der beiden Zweige des Universalwiderstandskastens *B* und *C* auf 10 S.-E., resp. 100 S.-E. gebracht. Dann wurde im Zweige *A* derjenige Widerstand eingeschaltet, bei dem der Ton des Telephons am schwächsten erschien. Nach dieser vorläufigen Bestimmung wurde die Temperatur abgelesen, sodann mittelst des Rheochords die genaue Einstellung des Widerstandes rasch besorgt und nach diesem sofort noch-

mals die Temperatur gemessen. Veranlassung zu Fehlern konnte ausser der mangelhaften Bestimmung der Temperatur noch der Umstand geben, dass die Bestimmung des Widerstandes in  $A$  und  $R$  nicht sicher war, weil sich das Minimum des Telephons für mein Gehör auf grössere Strecken des Rheochords vertheilte. Bei concentrirteren Lösungen, die in dem weitesten Gefässe untersucht wurden, war über die Stellung des Quecksilberfadens meist kein Zweifel; wurden aber sehr verdünnte Lösungen in dem engsten Gefässe electrolysirt, dann brachte eine grosse Verschiebung des Quecksilberfadens keine Aenderung in der Stärke des vom Telephon ausgehenden Geräusches hervor. In diesen Fällen habe ich mich bemüht, die Grenzen des Minimums festzustellen, und habe die Mitte desselben in Rechnung gezogen. Weil hierbei im Zweige  $A$  ein sehr grosser Widerstand eingeschaltet war, konnte die beschriebene Unsicherheit das Endresultat um kaum 1 $\frac{1}{2}$ % modificiren. War der einzuschaltende Widerstand sehr gross, so habe ich von Correctionen desselben, die theils durch Fehler des Universalwiderstandskastens, theils durch die Temperatur desselben bedingt waren, abgesehen. Wo Correctionen jedoch nöthig erschienen, wurden sie angebracht.

Die Berechnung der Leitungsfähigkeiten der Lösungen geschah nach der Formel:

$$k = \frac{w_0 \cdot B}{C \cdot (A + R)},$$

worin  $w_0$  die Widerstandscapacität der resp. Gefässe,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $R$  aber die — mit Correctionen versehenen — Widerstände in den Zweigen des Universalwiderstandskastens und im Rheochord bedeuten. Die Concentration der Lösungen wurde meist durch eine zweimalige Analyse ermittelt, die spec. Gewichte derselben mit einer Mohr'schen Wage bestimmt und auf den der Beobachtungstemperatur nächstliegenden Wärmegrad mit den Tabellen von Mendeleeff gebracht.

Die folgenden Tabellen enthalten die Leitungsfähigkeiten, wie ich sie an verschiedenen Lösungen mit den verschiedenen Gefässen beobachtet habe. Der Gehalt an Alkohol versteht sich für das Lösungsmittel.



Tabelle IX.

Lösung			10 <sup>10</sup> k					
NaCl.			Temp. °	I	Temp. °	II	Temp. °	III
°/o	a. Alk.	48,80	9,80	2952	10,56	2989	9,80	2921
„	a. NaCl.	0,9972	—	—	20,90	4228	21,00	4219
sp.	G. bei 23°	0,9205	29,32	5376	28,92	5356	28,92	5338
°/o	a. Alk.	48,76	—	—	10,70	5440	9,62	5312
„	a. NaCl.	1,986	20,00	7497	20,00	7473	20,00	7484
sp.	G. bei 23°	0,9266	29,99	10024	29,87	9938	30,01	9997
°/o	a. Alk.	48,67	—	—	10,26	12223	10,15	12151
„	a. NaCl.	4,980	—	—	—	—	22,00	17563
sp.	G. bei 23°	0,9444	—	—	30,02	22176	30,01	22132
KCl.								
°/o	a. Alk.	49,00	9,98	2643	9,98	2637	9,96	2636
„	a. KCl.	0,9166	20,71	3813	—	—	20,17	3719
sp.	G. bei 12°	0,9280	—	—	29,63	4894	29,69	4890
°/o	a. Alk.	49,28	—	—	10,32	4865	10,32	4826
„	a. KCl.	1,620	19,87	6579	19,87	6577	20,46	6808
sp.	G. bei 12°	0,9316	29,80	8793	29,82	8825	29,80	8812
°/o	a. Alk.	49,14	10,27	9226	10,27	9217	10,31	9220
„	a. KCl.	3,267	20,00	12521	20,26	12578	19,80	12552
sp.	G. bei 12°	0,9419	29,68	16578	30,32	16717	30,18	16688
LiCl.								
°/o	a. Alk.	48,70	9,85	2340	9,91	2325	10,07	2389
„	a. LiCl.	0,7679	20,01	3360	19,98	3327	20,00	3318
sp.	G. bei 12°	0,9273	30,43	4375	30,30	4479	30,25	4448
°/o	a. Alk.	48,70	—	—	—	—	—	—
„	a. LiCl.	1,323	19,90	6007	20,43	6030	20,00	5970
sp.	G. bei 12°	0,9305	30,23	7967	30,00	8013	30,24	8012
°/o	a. Alk.	48,72	—	—	10,04	8822	10,11	8839
„	a. LiCl.	3,081	—	—	20,00	12093	19,99	12184
sp.	G. bei 12°	0,9408	—	—	30,19	16187	30,03	16067
NaJ.								
°/o	a. Alk.	49,00	10,75	1611	10,09	1606	10,56	1580
„	a. NaJ	1,183	20,50	2214	20,02	2206	20,23	2201
sp.	G. bei 12°	0,9300	30,05	2935	30,01	2922	30,03	2937
°/o	a. Alk.	49,08	10,00	2366	10,09	2343	9,99	2356
„	a. NaJ	1,866	20,25	3389	19,99	3273	19,88	3260
sp.	G. bei 12°	0,9349	—	—	30,10	4430	30,09	4380
°/o	a. Alk.	48,98	—	—	9,99	5395	10,01	5390
„	a. NaJ.	4,151	—	—	20,00	7406	19,98	7412
sp.	G. bei 12°	0,9529	—	—	30,07	9840	30,00	9827



Lösung		10 <sup>10</sup> k					
KJ.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	49,29	—	—	—	—	9,94	1475
„ a. KJ.	1,038	—	—	—	—	20,12	2081
sp. G. bei 12°	0,9266	—	—	—	—	30,01	2778
°/o a. Alk.	49,26	—	—	10,13	2693	10,04	2704
„ a. KJ.	2,158	—	—	19,99	3716	19,86	3720
sp. G. bei 12°	0,9330	—	—	30,02	4965	30,01	4948

Tabelle X.

Lösung		10 <sup>10</sup> k					
NaCl.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	70,00	—	—	—	—	10,38	2179
„ a. NaCl	0,9027	20,34	2987	19,60	2913	20,09	2966
sp. G. bei 13°	0,8749	30,01	3951	26,99	3616	30,00	3990
°/o a. Alk.	70,15	—	—	—	—	—	—
„ a. NaCl	1,852	—	—	—	—	20,01	5175
sp. G. bei 14°	0,8844	—	—	—	—	30,30	6789
LiCl.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	69,95	9,91	1828	—	—	9,97	1846
„ a. LiCl	0,6720	20,00	2543	20,10	2531	19,98	2536
sp. G. bei 13°	0,8780	29,71	3317	30,11	3311	29,80	3328
°/o a. Alk.	69,80	—	—	—	—	10,59	6497
„ a. LiCl	2,654	—	—	20,00	8737	19,99	8730
sp. G. bei 10°	0,8920	—	—	30,13	11448	30,01	11438
KJ.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	70,15	—	—	—	—	13,00	1261
„ a. KJ.	1,038	—	—	—	—	21,19	1609
sp. G. bei 14°	0,8800	—	—	—	—	30,02	2038
°/o a. Alk.	70,00	10,45	5101	10,10	5038	10,00	5057
„ a. KJ.	4,457	20,02	6937	16,80	6345	20,02	6904
sp. G. bei 11°	0,9051	—	—	28,80	8584	28,69	8564

Tabelle XI.

Lösung		10 <sup>10</sup> k		Lösung		10 <sup>10</sup> k	
NaCl.		Temp. ° III		KCl.		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	35,10	11,54	7590	°/o a. Alk.	35,09	10,02	6453
„ a. NaCl	2,001	21,20	10581	„ a. KCl	1,802	20,00	9143
sp. G. bei 10°	0,9658	27,80	13346	sp. G. bei 10°	0,9629	—	—

Tabelle XII.

Lösung		$10^{10} k$		Lösung		$10^{10} k$	
<b>NaCl.</b>		Temp. ° III		<b>KCl.</b>		Temp. ° III	
‰ a. Alk.	13,73	10,01	12301	‰ a. Alk.	13,73	9,99	12121
„ a. NaCl	2,002	20,00	16700	„ a. KCl	1,987	20,49	16500
sp. G. bei 10°	0,9942	—	—	sp. G. bei 10°	0,9920	—	—

Tabelle XIII.

Lösung		$10^{10} k$	
<b>NaCl.</b>		Temp. ° III	
‰ a. Alk.	60,3	—	—
„ a. NaCl	1,075	15,45	3357
sp. G. bei 16°	0,9019	20,31	3858

Tabelle XIV.

Lösung		$10^{10} k$	
<b>NaCl.</b>		Temp. ° III	
‰ a. Alk.	78,3	—	—
„ a. NaCl	0,8785	12,01	1818
sp. G. ?	—	—	—

## Verwerthung der Beobachtungen.

Die Temperaturcoefficienten. — Diese nunmehr vollständig mitgetheilten Beobachtungen sollen im Folgenden nach verschiedenen Seiten hin verwerthet werden.

Zu dem Ende versuche ich zunächst, aus den Tabellen IX—XII Werthe von  $10^{10} k$  für die drei Temperaturen 10, 20 und 30° zu interpoliren und mit ihrer Hülfe sodann die Temperaturcoefficienten:

$$\frac{\Delta k_{15}}{k_{10}} = \frac{k_{20} - k_{10}}{10 \cdot k_{10}} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta k_{21}}{k_{20}} = \frac{k_{30} - k_{20}}{10 \cdot k_{20}},$$

d. h. die mittleren Zunahmen des Leitungsvermögens zwischen 10 und 20°, resp. zwischen 20 und 30° in Theilen von  $k_{10}$  und  $k_{20}$  zu bilden, um auf diese Weise die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur zu erhalten. Die erste Reduction geschah so, dass die Werthe von  $10^{10} k$  bei den drei Temperaturen für jedes der zur Beobachtung gekommenen Gefässe allein gebildet wurden; dann nahm ich bei genügender Uebereinstimmung Mittelwerthe, anderenfalls erhielten die mit den weiteren Gefässen gefundenen Zahlen den Vorzug.

Die Resultate sind im Folgenden übersichtlich zusammengestellt. Die beiden Temperaturcoefficienten stehen in einer Reihe, und zwar ist  $\Delta k_{15}/k_{10}$  der grössere.

C. Stephan.

Tabelle XV.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 49,00.

mp.°	10 <sup>10</sup> k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp.°	10 <sup>10</sup> k	$\frac{\Delta k}{k}$	
NaCl.			KCl.				
0,9972	10	2940	0,0395	0,9166	10	2639	0,0404
	20	4100			20	3706	
	30	5481			30	4928	
	10	5398	1,620	10	4802	0,0387	
	20	7484		20	6659		
	30	9997		30	8858		
10	12080	3,267	10	9125	0,0375		
20	18649		20	12548			
30	22145		30	16640			
LiCl.			NaJ.				
1,7679	10	2382	0,0395	1,183	10	1564	0,0399
	20	3323			20	2188	
	30	4446			30	2929	
	10	5998	1,866	10	2361	0,0386	
	20	7994		20	3273		
	30	8805		30	4370		
10	12141	4,151	10	5892	0,0375		
20	16083		20	7412			
30	16083		30	9826			
KJ.			KJ.				
1,038	10	1479	0,0401	2,158	10	2690	0,0384
	20	2072			20	3725	
	30	2772			30	4954	

Tabelle XVI.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 70,00.

Lösung %	Temp.°	10 <sup>10</sup> k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp.°	10 <sup>10</sup> k	$\frac{\Delta k}{k}$		
NaCl.				LiCl.					
0,9027	{	10	2147	0,0377	{	10	1841	0,0377	
		20	2954			20	2535		318
		30	3925			30	3342		
1,852	{	10	—	0,0294	{	10	6357	0,0374	
		20	5175			20	8734		307
		30	6694			30	11422		
KJ.				KJ.					
1,038	{	10	1131	0,0377	{	10	5032	0,0374	
		20	1557			20	6916		307
		30	2037			30	9038		



Tabelle XVII.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 35,11.

Lösung %	Temp.°	10 <sup>10</sup> k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp.°	10 <sup>10</sup> k	$\frac{\Delta k}{k}$
NaCl.				KCl.			
2,002	10	7222	0,0403	1,802	10	6449	0,0403
	20	10135			20	9145	
	30	—			30	—	

Tabelle XVIII.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 13,73.

Lösung %	Temp.°	10 <sup>10</sup> k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp.°	10 <sup>10</sup> k	$\frac{\Delta k}{k}$
NaCl.				KCl.			
2,001	10	12301	0,0358	1,987	10	12120	0,0344
	20	16700			20	16287	
	30	—			30	—	

Die gefundenen Temperaturcoefficienten nehmen bei allen Salzen und allen Lösungsmitteln mit wachsendem Lösungsgehalte ab. In ihren numerischen Werthen ist — gleichen Procentgehalt an Alkohol vorausgesetzt — eine Uebereinstimmung wohl merklich; und wenn man denselben die entsprechenden Temperaturcoefficienten der Fluidität des lösenden Mittels entgegenstellt, so ergibt sich, dass sich die Temperaturcoefficienten sehr verdünnter Lösungen der untersuchten Chloride und Jodide in dem alkoholisch-wässerigen Mittel denen der Fluidität eben dieses lösenden Mediums annähern. Denn aus den mitgetheilten Strömungsversuchen ergeben sich die Temperaturcoefficienten:

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol	$\frac{\Delta f_{15}}{f_{10}}$	$\frac{\Delta f_{25}}{f_{20}}$
35,11	0,0408	0,0344
49,00	0,0403	0,0345
70,00	0,0380	0,0330

Somit bin ich bei alkoholischen Lösungen zu einem Ergebniss gelangt, welches Grotrian<sup>1)</sup> und Kohlrausch schon

1) Grotrian, Pogg. Ann. 157. p. 253. 1876.

an wässerigen Lösungen erhalten haben. Kohlrausch äussert sich a. a. O. p. 192 also:

„Im Gegensatze zu dem weiten Spielraume“ (innerhalb dessen sich die Temperaturcoefficienten concentrirterer Lösungen bewegen) „stehen die engen Grenzen, denen wir bei verdünnten Lösungen begegnen. Ein Blick . . . . . zeigt, dass die Temperaturcoefficienten der Chlormetalle, wenn sie auch später weit auseinandergehen, im Anfange alle nahe bei einander liegen und fast sämmtlich aus einem und demselben Anfangspunkte zu entspringen scheinen. An den übrigen Gruppen der Electrolyte zeigt sich nun, dass dies Verhalten der Chloride nicht vereinzelt oder zufällig dasteht. Die Jodide . . . . . zeigen dasselbe Ausstrahlen der Temperaturcoefficienten von fast genau derselben Gegend aus“, welche letztere — wie Kohlrausch weiter bemerkt — für alle Salze zwischen den Grenzen 0,0255—0,0211 gelegen ist. Nehmen wir hierzu den Temperaturcoefficienten der Fluidität des Wassers, wie er sich aus der von Hrn. Prof. Meyer berechneten Formel ergibt, nämlich  $(\Delta f_{22}/f_{19}) = 0,0262$ , so erhalten wir eben für wässerige Lösungen dasselbe, was wir schon bei den alkoholisch-wässerigen Lösungen gefunden haben:

Fluidität des Lösungsmittels und Leitungsvermögens werden in nahezu gleicher Weise durch die Temperatur geändert; mit anderen Worten, es ist hauptsächlich die Aenderung der Fluidität durch die Temperatur, die entsprechende Aenderungen des Leitungsvermögens nach sich zieht.

In einigen Punkten unterscheiden sich jedoch die von mir beobachteten Temperaturcoefficienten der alkoholisch-wässerigen Lösungen von denen, die Kohlrausch bei wässerigen durch Interpolation gefunden hat, zunächst darin, dass erstere den Temperaturcoefficienten der Fluidität des lösenden Mittels viel näher kommen als die letzteren; und dies ist wohl nicht zufällig, sondern eine Folge der bedeutenden Grösse der inneren Reibung des Lösungsmittels. Das andere ist, dass sich meine Temperaturcoefficienten für die verschiedenen Salze erheblich weniger voneinander unterscheiden, als das der Fall ist bei den wässerigen Lösungen.



Endlich mache ich hier noch aufmerksam auf den Parallelismus der Temperaturcoefficienten von Fluidität und galvanischem Leitungsvermögen in ihrer Abhängigkeit von dem Alkoholgehalte der Flüssigkeiten. Sie nehmen durch Zusatz von Alkohol zum reinen Wasser zunächst zu, bis sie bei ungefähr gleichen Mischungsverhältnissen von Alkohol und Wasser ein Maximum erreichen; von da nimmt ihre Grösse beständig ab, je alkoholreicher die Flüssigkeiten werden.

Um Beziehungen zwischen Fluidität und Leitungsvermögen bei verschiedenen Salzen und verschieden concentrirtem Lösungsmittel zu erhalten, will ich den Quotienten:

$$q = \frac{K \cdot H}{k \cdot \eta}$$

berechnen, worin  $K$  und  $k$  die Leitungsfähigkeiten gleich concentrirter Lösungen desselben Salzes in Wasser, resp. in Alkohol-Wassermischung,  $H$  und  $\eta$  aber die Werthe der Reibungsconstanten der resp. Lösungsmittel bedeuten, alle Grössen für eine und dieselbe Temperatur verstanden. Was die Berechnung von  $K$ ,  $k$ ,  $H$  und  $\eta$  anlangt, so sind die drei letzten aus meinen und Poiseuille's Beobachtungen zu entnehmen. Die Berechnung des  $K$  geschah mittelst der von Kohlrausch<sup>1)</sup> aufgestellten Tabelle für die Temperatur 18°. Zur Reduction dieser Werthe auf andere Temperaturen benutzte ich — da nur verdünnte Lösungen in Betracht kamen — auf Grund der schon von mir mitgetheilten Resultate die Temperaturcoefficienten der Fluidität des Wassers. Auf diese Weise ergeben sich die folgenden Tabellen, (deren letzte Reihe bald erklärt werden wird).

Tabelle XIX.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 49,00.

	Lösung ‰	$10^9 K_{20^\circ}$	$10^9 k_{20^\circ}$	$q_{20^\circ}$	$\lim q_{20^\circ}$
<i>NaCl</i> {	0,9972	1331	410	1,16	} 1,13
	1,986	2775	748	1,27	
	4,980	6568	1665	1,37	

1) a. a. O. p. 47.



	Lösung ‰	$10^9 K_{20^\circ}$	$10^9 k_{20^\circ}$	$q_{20^\circ}$	lim $q_{20^\circ}$
<i>KCl</i>	0,9166	1259	371	1,16	1,11
	1,620	2219	666	1,14	
	3,267	4454	1255	1,20	
<i>LiCl</i>	0,7679	1076	332	1,17	1,12
	1,323	2141	600	1,22	
	3,081	4721	1214	1,33	
<i>NaJ</i>	1,183	704	219	1,10	1,03
	1,866	1053	327	1,11	
	4,151	2549	741	1,15	
<i>KJ</i>	1,038	700	207	1,18	1,05
	2,158	1433	372	1,32	

Tabelle XX.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 70,00.

	Lösung ‰	$10^9 K_{20^\circ}$	$10^9 k_{20^\circ}$	$q_{20^\circ}$	lim $q_{20^\circ}$
<i>NaCl</i>	0,9027	1287	296	1,85	—
	1,852	2595	518	2,12	—
<i>LiCl</i>	0,6720	1106	253	1,85	1,80
	2,654	4121	874	1,99	
<i>KJ</i>	1,038	700	156	1,90	1,89
	4,457	3005	692	1,93	

Tabelle XXI.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 35,11.

	Lösung ‰	Temp. °	$10^9 K$	$10^9 k$	$q$
<i>NaCl</i>	2,001	10	2171	722	1,00
		20	2787	1014	0,99
<i>KCl</i>	1,802	10	1920	645	1,00
		20	2465	915	0,98

Tabelle XXII.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 13,73.

	Lösung ‰	$10^9 K_{10^\circ}$	$10^9 k_{10^\circ}$	$q_{10^\circ}$
<i>NaCl</i>	2,002	2171	1230	1,11
<i>KCl</i>	1,987	2117	1212	1,10

Die in vorstehenden Tabellen aufgeführten Werthe von  $q = K \cdot H / k \cdot \eta$  lassen eine mehrseitige Betrachtung zu.

1) Zunächst findet überall ein Wachsthum des Quotienten  $q$  mit wachsender Concentration der Lösungen statt, und

zwar derart, dass bei gleichem Alkoholgehalte die verdünntesten Lösungen aller Salze dieselben oder wenig verschiedene Werthe von  $q$  aufweisen. Ich schliesse hieraus, dass sich das Verhältniss  $K.H/k.\eta$  mit zunehmender Verdünnung bei allen untersuchten Salzen einem und demselben bestimmten Grenzwerthe nähert, der nur allein abhängt von der Natur des lösenden Mediums (wie ja auch aus den Tabellen die Verschiedenheit desselben für verschiedenen Gehalt an Alkohol zu ersehen ist.) Diesen Grenzwert habe ich dort, wo es möglich war, zu bestimmen versucht, indem ich annahm, es sei  $q$  eine lineare Function des Procentgehaltes der Lösung an Salz.

2) In seiner schon oft citirten Abhandlung stellt Kohlrausch das Leitungsvermögen wässeriger Lösungen als Function des Lösungsgehaltes dar durch die Formel:

$$K = \kappa.p - \kappa'p^2,$$

worin  $p$  den Procentgehalt an Salz,  $\kappa$  und  $\kappa'$  aber Constanten bedeuten. Entsprechend werde ich bei alkoholisch-wässerigen Lösungen setzen:

$$k = \lambda.p - \lambda'p^2.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\lim \frac{K}{k} = \frac{\kappa}{\lambda}.$$

Da aber  $\lim K.H/k.\eta = q = \text{Const.}$  (diese Constante ist nur eine Function des Gehaltes an Alkohol), so folgt:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} \cdot \frac{H}{\eta} = f.\kappa,$$

d. h. die specifischen Leitungsvermögen irgend eines der untersuchten Salze in wässeriger, resp. alkoholisch-wässeriger Lösung sind nur um einen Factor verschieden, der für alle Salze gleich, allein vom lösenden Mittel bedingt wird.

3) Es war:

$$q = \frac{K.H}{k.\eta} = \frac{H}{\eta} \cdot \frac{\kappa - \kappa'p}{\lambda - \lambda'p}.$$

Wir haben ferner gesehen, dass mit wachsendem Procentgehalte  $p$  der Quotient  $q$  ebenfalls wuchs. Daraus folgt, dass:

$$\frac{\kappa'}{\kappa} < \frac{\lambda'}{\lambda}$$

sein muss, d. h. in Worten: das Leitungsvermögen wächst bei alkoholisch-wässrigen Lösungen mit steigendem Salzgehalte verhältnissmässig langsamer als bei wässrigen Lösungen.

4) Um die Abhängigkeit des Quotienten  $q$ , resp. die des galvanischen Leitungsvermögens von dem Alkoholgehalte zu erörtern, füge ich noch folgende Beobachtungen hinzu, welche den in Tab. VII aufgeführten Beobachtungen der inneren Reibung entsprechen, nämlich:

Tabelle XXIII.

$\frac{0}{0}$ a. Alkohol	$\frac{0}{0}$ a. NaCl	spec. Gew.	Temp. <sup>o</sup>	$10^9 k$	$\frac{K \cdot H}{k \cdot \eta}$
60,3	1,075	0,9019 16 <sup>o</sup>	15,45	336	1,43
78,3	0,8785		12,01	182	

und nehme sodann Mittelwerthe für  $\lim KH/k\eta$ , resp. für diejenigen Zahlen von  $KH/k\eta$ , die mit den am meisten verdünnten Lösungen gefunden sind und unter sich die beste Uebereinstimmung zeigen; dann ergibt sich für ein:

Lösungsmittel v. $\frac{0}{0}$ a. Alkohol	
13,73	$\left. \begin{array}{l} \dots\dots \frac{1}{1,1} \\ \dots\dots \frac{1}{1,0} \\ \dots\dots k = \frac{1}{1,08} \times \frac{K \cdot H}{\eta} \\ \dots\dots \frac{1}{1,43} \\ \dots\dots \frac{1}{1,85} \\ \dots\dots \frac{1}{2,53} \end{array} \right\}$
35,11	
49,00	
60,30	
70,00	
78,30	

So roh der rechts stehende Zahlenwerth auch sein mag, so lässt er doch erkennen, dass er für die wasserreicheren Lösungen bis ungefähr zu gleichen Mischungsverhältnissen von Alkohol und Wasser wenig von der Einheit verschieden sein kann; ja, dass es keinen genaueren Werth dafür als die Einheit geben wird.

Wenn ich weiter in den anderen Gleichungen die rechten Seiten mit dem resp. mittleren Wassergehalte des lösenden Mittels erweitere, dann kann ich die obigen Gleichungen schreiben:



% a. Alkohol	
49,00	51,0
	55,1
60,30	39,7
	56,77
70,00	30,0
	55,5
78,30	21,7
	55,39

Berücksichtigt man, dass nach Poiseuille's Beobachtungen das Maximum der inneren Reibung von Alkohol-Wassermischungen nicht bei dem Wassergehalte 51, sondern nicht weit von 54 liegt, dann wird es sehr wahrscheinlich, dass die im Nenner der umgeschriebenen Gleichungen auftretende Zahl eine Constante ist und nichts anderes bedeutet, als eben den Wassergehalt der Mischung von maximaler innerer Reibung. Nehme ich als mittleren Werth dieses Wassergehaltes 55,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, so gewinnt der zu dem Verhältniss  $K.H/\eta$  tretende Zahlenfactor eine recht einfache Bedeutung, und es lassen sich die Resultate so zusammenfassen:

*Das Leitungsvermögen sehr verdünnter alkoholisch-wässriger Lösungen bestimmt sich bei wasserreichem Lösungsmittel, vom Wasser an bis zu demjenigen von maximaler innerer Reibung, durch die Gleichung:*

$$k = \frac{K.H}{\eta}.$$

*Von da an würde man setzen können:*

$$k = \frac{w}{w'} \frac{K.H}{\eta}.$$

In diesen Formeln bedeutet  $K$  die Leitungsfähigkeit einer wässrigen Lösung von demselben Procentgehalte wie die alkoholische und derselben Temperatur;  $H$  und  $\eta$  die inneren Reibungen des Wassers und der lösenden alkoholischen Flüssigkeit für die nämliche Temperatur;  $w$  den Wassergehalt der alkoholischen Lösung,  $w'$  den Wassergehalt der Alkohol-Wassermischung von minimaler Fluidität; sodass also im letzten Falle das Leitungsvermögen dem Wassergehalte der Lösung proportional wäre.

Was nun die Möglichkeit der aufgestellten Formeln betrifft, so gibt die erstere zu keinen Bedenken Veranlassung;

sie bliebe beim Uebergange zum reinen Wasser gültig. Anders bei der zweiten: Nach ihr würden Lösungen in absolutem Alkohol das Leitungsvermögen 0 besitzen. Aber gerade dies halte ich für wahrscheinlich, weil die untersuchten Chloride und Jodide im absoluten Alkohol nicht gelöst werden dürften.<sup>1)</sup>

Während ich geneigt bin, die letztere Formel lediglich als eine empirische anzusehen, scheint mir die erstere eine physikalische Bedeutung zu besitzen. Es verhalten sich nach derselben (bis zu etwa gleichen Theilen von Wasser und Alkohol) die specifischen Leitungswiderstände ( $1/k$ ) wie die Coëfficienten der inneren Reibung ( $\eta$ ) der Lösungsmittel.

In sehr verdünnten Lösungen ist nun der Vorgang der, dass die wandernden Ionen zunächst die benachbarten Theile des Lösungsmittels in Bewegung setzen, und diese sich dann wieder an den übrigen Theilen des Lösungsmittels reiben, welche beiden Theile des Processes der äusseren und inneren Reibung entsprechen.

Aus der Proportionalität des electrolytischen Widerstandes mit dem Coëfficienten der inneren Reibung wird man schliessen müssen, dass die Reibung der Ionen am Lösungsmittel entweder der inneren Reibung des letzteren proportional oder so gross ist, dass jedes Ionenmolecul die benachbarten Moleculé des Lösungsmittels einfach mitnimmt.

Unter der letzteren Annahme, die mir plausibler scheint, würde die Differenz der Leitungsfähigkeit verschiedener Salze lediglich durch die Grösse und Gestalt der Ionen bedingt sein.

Dass für einen wachsenden Zusatz von Alkohol veränderte Verhältnisse eintreten würden, war nach der immer mehr abnehmenden Löslichkeit der Salze zu erwarten. Aus dem früher hervorgehobenen merkwürdigen Umstande, dass der Quotient  $q = KH/k\eta$  nicht vom Salze, sondern nur vom Lösungsmittel abhängt — auch dann, wenn  $q > 1$  wird —

1) Es wäre interessant, zu untersuchen, wie sich Lösungen von  $SrCl_2$  verhalten.  $SrCl_2$  wird in absolutem Alkohol gelöst, und es dürfte hier zur Wirklichkeit werden, dass stark alkoholhaltige Lösungen ein grösseres Leitungsvermögen besitzen als wasserreichere.



scheint mir hervorzugehen, dass der Grund dieser veränderten Verhältnisse wesentlich im Lösungsmittel zu suchen ist.

Zum Schlusse mögen die hauptsächlichsten Resultate kurz zusammengestellt werden.

1) Es ist der Reibungscoefficient mehrerer Mischungen von Wasser und Alkohol, sowie die galvanische Leitungsfähigkeit der mit ihnen hergestellten verdünnten Lösungen von NaCl, KCl, LiCl, NaJ und KJ bestimmt.

2) Das Leitungsvermögen alkoholisch-wässriger Lösungen wächst mit steigendem Salzgehalte langsamer als das wässriger Lösungen.

3) Die Temperaturcoefficienten der Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen entsprechen sehr nahe denen der Fluidität des Lösungsmittels.

4) Das Leitungsvermögen der untersuchten alkoholisch-wässrigen Lösungen folgt aus dem der entsprechenden wässrigen durch Multiplication mit einem Factor, der nur vom Lösungsmittel abhängt, für die verschiedenen Salze aber derselbe ist.

5) Vom reinen Wasser an bis zu etwa gleichen Theilen von Wasser und Alkohol ist die Leitungsfähigkeit sehr nahe der Fluidität des Lösungsmittels proportional. Erst bei grösseren Beimengungen von Alkohol bleibt die Leitungsfähigkeit zurück.

### IX. Ueber das Zusammenwirken von Zug und Torsion bei Metalldrähten; von F. Himstedt.

(Aus den Verhandlungen der naturforsch. Ges. zu Freiburg i. Br.; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

§ 1. Wenn man einen Draht, welchem eine permanente Torsion ertheilt worden ist, abwechselnd be- und entlastet, so entzieht man ihm dadurch einen Theil seiner permanenten Torsion, und erst nach wiederholten Be- und Entlastungen gelangt der Draht in einen Zustand, in welchem eine dauernde Aenderung seiner permanenten Torsion durch Be- und Entlasten nicht mehr eintritt.<sup>1)</sup> Ueber die Wirkung, welche in

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 485. 1879.



diesem Zustande (im Folgenden kurzweg „stationärer Zustand“ genannt) eine Belastung des Drahtes (Zug) hervorbringt, liegen drei Beobachtungen vor.

Hr. W. Thomson<sup>1)</sup> gibt an, dass nach Versuchen von Macfarlane ein Stahldraht sich beim Belasten detordirt und nach Fortnahme der Belastung wieder in seine alte Lage zurückkehrt. Hr. G. Wiedemann<sup>2)</sup> hat bei Messingdrähten beobachtet, dass keine Aenderung bei der Belastung eintritt und Hr. E. Warburg<sup>3)</sup> findet bei Kupfer- und Eisendrähten: der Draht tordirt sich, wenn er belastet wird und kehrt beim Entlasten wieder in seine alte Lage zurück.

Hr. W. Thomson folgert aus der angeführten Beobachtung, dass der Draht äolotrop geworden sein muss, und zwar der Art, dass wenn man aus dem Drahte ausserhalb der Axe desselben einen Würfel ausschneidet, von dem ein Seitenpaar der Längsaxe des Drahtes parallel ist, die beiden anderen Seitenpaare aber mit derselben Winkel von je  $45^\circ$  bilden, dann dieser Würfel nach zwei Axen, welche auf den letztgenannten Seitenpaaren senkrecht stehen, verschiedene Compressibilität zeigen muss.

Hr. E. Warburg gelangt unter Hinzunahme der weiteren von ihm gemachten Beobachtung, dass die in dem stationären Zustande durch einen Zug bewirkte Torsion demselben nahezu proportional ist, durch eine ausführliche Rechnung zu genau demselben Schlusse. Hr. Warburg macht dann noch des weiteren darauf aufmerksam, dass die Erscheinung geeignet ist, zwischen den beiden möglichen Vorstellungen über den Vorgang bei der permanenten Torsion zu entscheiden. Man kann sich nach ihm den Vorgang der permanenten Torsion entweder so vorstellen, dass dabei die Molecüle des Drahtes dauernd in solchen neuen Lagen zur Ruhe kommen, dass der isotrope Körper dabei isotrop bleibt, oder aber annehmen, dass die Materie des Drahtes in der Richtung der Hauptdruckaxen nachgibt, der ur-

1) Thomson, Elasticity. Encyclop. Britannica. 1878.

2) G. Wiedemann, l. c. p. 504.

3) Warburg, Ber. d. naturf. Ges. Freib. i. B. 7. p. 453. 1880.

sprünglich isotrope Körper dann also äolotrop wird. Für diese letztere Vorstellung sprechen die Beobachtungen von Thomson und Warburg, während aus Wiedemann's Beobachtungen sich hierüber kein derartiger Schluss ziehen lässt.

Hr. Warburg hatte die Freundlichkeit, mich hierauf aufmerksam zu machen und mir die nöthigen Theile des von ihm benutzten Apparates zur Wiederholung der Versuche zur Verfügung zu stellen.

Ich habe die Versuche mit Drähten aus elf verschiedenen Metallen angestellt und gefunden, dass sie alle durch Ertheilung einer permanenten Torsion bei gleichzeitiger Belastung äolotrop werden.

Den Verlauf der Erscheinung habe ich bei den verschiedenen Drahtsorten verschieden gefunden und mehr oder weniger abweichend von allen bisher darüber gemachten Angaben. Die untersuchten Drähte lassen sich hiernach in zwei Gruppen theilen.

In die erste gehören: Kupfer, Silber, Blei, Magnesium, Zink, Neusilber, Eisen, Stahl.

In die zweite: Messing, Aluminium, Nickel.

Bei den Drähten der ersten Gruppe habe ich die Erscheinung beobachtet, wie folgt:

Besitzt der Draht im stationären Zustande eine permanente Torsion  $P$ , welche eine bestimmte Grösse nicht überschreitet, so bewirkt eine Belastung eine Zunahme der Torsion von  $P$  auf  $P + T$ , die Entlastung eine Abnahme derselben von  $P + T$  auf die ursprüngliche Grösse  $P$ . Lässt man  $P$  wachsen, so nimmt  $T$  zu, erreicht ein Maximum, nimmt wieder ab und geht durch Null hindurch über in ein negatives  $T$ , sodass also jetzt im stationären Zustande bei der Belastung die Torsion abnimmt von  $P$  bis  $P - T$ , bei der Entlastung wieder zunimmt von  $P - T$  auf  $P$ .

Bei den Drähten der zweiten Gruppe habe ich bei der Belastung stets Detorsion, also stets  $-T$  beobachtet. Bei kleinen Werthen von  $P$  ist der absolute Werth von  $T$  sehr klein, mit wachsendem  $P$  nimmt er zu bis zu einem Maximum und dann wieder ab.



§ 2. Bevor ich die Versuche selbst und ihre Resultate des näheren mittheile, will ich eine andere Erscheinung beschreiben, die gleichzeitig beobachtet wurde, und die mit der soeben erwähnten in engem Zusammenhange steht.

Ertheilt man einem Drahte, welcher durch ein angehängtes Gewicht gespannt gehalten wird, eine permanente Torsion, so tritt stets eine permanente Verlängerung desselben ein.

Bei den Versuchen war der Draht an seinem oberen Ende in die Klemme eines Torsionskreises eingeschraubt, der von einem in die Wand eingegipsten eisernen Arme getragen wurde. An sein unteres Ende war mittelst einer Klemme eine Cardanische Aufhängevorrichtung befestigt<sup>1)</sup>, die an einer in einer Schnur hängenden, leicht beweglichen Rolle die Belastung trug. Das untere Ende des Drahtes ragte nach unten ca. 2 mm aus der Klemme hervor und war zu einer scharfen Spitze angefeilt. Auf diese war ein Mikroskop mit Ocularmikrometer gerichtet, welches an einem in die Wand eingegipsten Träger festgeschraubt war. Die genaue Centrirung des Drahtes im Torsionskreise wurde daran erkannt, dass bei einer Drehung die Spitze des Drahtes immer in gleicher Schärfe am Fadenkreuz des Mikroskops gesehen wurde. Ein Theilstrich des Ocularmikrometers hatte den Werth 0,06 mm.

An der Klemme der Cardanischen Aufhängung waren zwei cylindrische Stahlstäbchen rechts und links so befestigt, dass ihre Axen eine gerade Linie bildeten, welche senkrecht durch die Axe des Drahtes hindurch ging. Um den Draht zu tordiren, wurde der Torsionskreis zunächst so weit gedreht, bis diese Stahlstäbchen gegen zwei vertical aufgestellte Glasstäbchen stiessen, an diesen dann mittelst Mikrometerschrauben so lange gestellt, bis die Berührung auf beiden Seiten eine ganz gleichmässige war, und erst dann am Torsionskreise die nöthige Drehung ausgeführt.

Bei allen noch zu erwähnenden Versuchen habe ich nur solche Drähte benutzt, die sich selbst überlassen, ohne Span-

1) Diese beiden Theile sind dem a. a. O. beschriebenen Warburg'schen Apparate entnommen.



nung und Belastung vollkommen gerade waren, und bei denen sich die permanente Torsion gleichmässig über die ganze Länge erstreckte.<sup>1)</sup> Beiden Bedingungen genügten die oben erwähnten Drahtsorten mit Ausnahme der Neusilber-, Eisen- und Stahldrähte sowohl wenn sie unter geringer Belastung schwach geglüht<sup>2)</sup>, als auch wenn sie durch starkes Belasten über die Elasticitätsgrenze hinaus gestreckt wurden.

Von den zahlreichen Beobachtungen mit solchen Drähten führe ich nur einige Beispiele an. Es bezeichnet:

*P* die ganze bis dahin ertheilte permanente Torsion, ausgedrückt in ganzen Umdrehungen,

*S* die totale Verlängerung in mm,

*G* die Belastung, bei welcher tordirt wurde,

*d* den Durchmesser der Drähte.

Die Länge betrug bei allen zu Anfang der Versuche 0,55 m.

Kupfer bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  geglüht.

$d = 0,8 \text{ mm}$        $G = 5,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$

<i>P</i>	0,78	1,52	2,25	10,10	38,57	312,46
<i>S</i>	0,86	1,60	2,33	7,54	17,69	66,40

Um dieselbe Verlängerung bei einem gleichen Drahte ohne Torsion zu erzielen, mussten bei stündlicher Mehrbelastung von 0,3 kg im ganzen 8,1 kg, d. i.  $16,2 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  angehängt werden. Wurde die Belastung darauf wieder fortgenommen und der Draht tordirt bei  $2 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ , so trat bei einer Torsion  $P = 3,83$  eine weitere Verlängerung  $S = 0,4 \text{ mm}$  ein.

Kupfer 14 Tage lang mit  $25 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 0,8 \text{ mm}$        $G = 3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$

<i>P</i>	0,81	10,49	59,16	263,61
<i>S</i>	0,07	0,51	2,40	10,72

1) Es sind dies dieselben Bedingungen, welche auch schon Hr. Warburg an sein Beobachtungsmaterial stellte, und deren Wichtigkeit sich im Späteren zeigen wird. Bei Thomson und Wiedemann findet sich keine Angabe hierüber.

2) Ich will nicht unerwähnt lassen, dass ich keinen Unterschied in dem Verhalten der in Luft geglühten Drähte und der in Wasserstoff- oder Kohlensäureströme geglühten gefunden habe.

Während also eine Mehrbelastung von  $22 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  nicht hinreichte, eine permanente Verlängerung zu bewirken, trat eine solche schon bei verhältnissmässig kleiner permanenter Torsion ein.

Kupfer gegläht bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 0,8 \text{ mm} \quad G = 0,108 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

<i>P</i>	3,41	37,11	377,00
<i>S</i>	0,08	0,58	2,96

Also auch bei minimaler Belastung ist die Verlängerung mit vollster Sicherheit zu constatiren.

Kupfer gegläht bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ , darauf drei Tage belastet mit  $24 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ , dann mit eben dieser Belastung tordirt.

<i>P</i>	$0^\circ 35'$	$1^\circ 12'$	$7^\circ 16'$
<i>S</i>	0,04	0,08	0,46

Bei grosser Belastung tritt also schon bei sehr kleinen permanenten Torsionen eine messbare Verlängerung ein, während ich eine solche bei der temporären Torsion nicht beobachtet habe<sup>1)</sup>, doch muss ich bemerken, dass für die letzte Art der Beobachtungen der Apparat nicht besonders eingerichtet war.

Die Anzahl der überhaupt untersuchten Drähte beträgt: Kupfer 22, Messing 22, Stahl 18, Eisen 15, Neusilber 12, Zink 12, Blei 12, Magnesium 10, Aluminium 8, Silber 4, Nickel 4.

Bei Neusilber-, Eisen- und Stahldrähten hat sich, wenn sie gegläht waren, die Torsion nie auch nur annähernd gleichmässig über die Länge des Drahtes vertheilt<sup>2)</sup>, bei ihnen traten vielmehr stets scharfe Torsionsknicke ein, d. h. Punkte, von denen aus gerechnet die ganze obere Länge des Drahtes sowohl wie die ganze untere, für sich betrachtet, ohne Torsion sind, beide Theile aber gegeneinander um den Torsionswinkel tordirt, verschoben sind.

Nicht geglähte Drähte tordirten sich fast immer gleichmässig, waren aber ohne Belastung nie ganz gerade, und ich habe deshalb mit solchen Drähten nur bei verhältnissmässig

1) Vgl. hierüber F. Braun, Pogg. Ann. 159. p. 337. 1876.

2) Die gleiche Bemerkung hat für Stahl und Eisen schon Hr. Warburg gemacht.



grosser Belastung beobachten können. Unter diesen Verhältnissen habe ich aber auch bei ihnen stets eine permanente Verlängerung bei permanenter Torsion beobachtet.

Stahl 14 Tage mit  $45 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet, dann bei dieser Belastung tordirt.

<i>P</i>	1,50	7,11	101,66	148,97
<i>S</i>	0,20	0,78	4,42	5,81

Sir W. Thomson führt a. a. O. an, dass ein 5 m langer Stahldraht, mit 5 kg belastet, bei 95 Umdrehungen eine Verlängerung um  $\frac{1}{1600}$  seiner Länge erfahren habe, bei 120 Umdrehungen hingegen wieder eine Verkürzung um  $\frac{1}{6000}$  der Länge. Ob der Draht sich gleichmässig tordirt, ist nicht angegeben.

Hr. V. Kramm<sup>1)</sup> hat beobachtet, dass weiche Kupfer- und Eisendrähte bei grösseren Torsionen eine Verlängerung, nicht geglühte Eisen- und Stahldrähte dagegen eine Verkürzung zeigen. Die Drähte zeigten nicht immer gleichmässige Torsion.

Nun habe auch ich bei Drähten mit Torsionsknicken des öfteren bald Verkürzung, bald Verlängerung beobachtet, dagegen bei Drähten mit gleichmässiger Torsion nie derartige Unregelmässigkeiten gefunden, und ich vermute deshalb, dass sowohl Thomson's als Kramm's Beobachtungen einer Verkürzung bei permanenter Torsion auf Torsionsknicke zurückzuführen sind.

§ 3. Hr. G. Wiedemann<sup>2)</sup> hat beobachtet, dass die durch dieselbe temporäre Torsion hervorgebrachte permanente Torsion eines belasteten Drahtes abhängig ist von der Grösse der Belastung, und zwar ist die permanente Torsion grösser bei grösserer Belastung. Ich habe bei meinen Versuchen Gelegenheit gehabt, diese Beobachtung innerhalb sehr weiter Grenzen bestätigt zu sehen.

Nimmt man zu dieser Beobachtung hinzu die im vorhergehenden Paragraphen mitgetheilten Beobachtungen, wo-

1) V. Kramm, Ueber den Einfluss der Torsion auf die absolute Festigkeit der Metalledrähte. Dissertation. Marburg.

2) l. c. p. 497.



nach die Verlängerung eines belasteten Drahtes um so grösser ist, je grösser die ihm ertheilte permanente Torsion ist, so gelangt man zu dem folgenden Satze:

Wirken auf einen Draht gleichzeitig ein tordirendes Moment und ein dazu senkrechter Zug, so verstärken sich dieselben gegenseitig in ihrer Wirkung.

Es ist vielleicht nicht uninteressant, noch ein besonderes Beispiel hierfür anzuführen. Ein weicher Kupferdraht war drei Tage lang mit  $10 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen. Die Belastung wurde entfernt bis auf  $1,5 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  und dem Drahte eine temporäre Torsion von  $90^\circ$  ertheilt. Nach Aufhebung derselben konnte weder eine messbare permanente Torsion, noch eine permanente Verlängerung beobachtet werden. Der Draht wurde hierauf bei  $10 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  wieder temporär um  $90^\circ$  tordirt. Nach Aufhebung des tordirenden Momentes zeigte derselbe eine permanente Torsion von mehr als  $8^\circ$  und eine permanente Verlängerung von 0,22 mm. Also der Zug  $10 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  allein ist nicht im Stande, eine permanente Verlängerung hervorzubringen, und die temporäre Torsion von  $90^\circ$  allein ist nicht im Stande, eine permanente Torsion zu bewirken, wirken aber der Zug und das tordirende Moment gleichzeitig auf den Draht, so tritt sowohl permanente Verlängerung als auch permanente Torsion auf.

§ 4. Zu den in § 1 erwähnten Versuchen wurde der § 2 schon beschriebene Apparat benutzt. Die dem Drahte ertheilte permanente Torsion konnte am Torsionskreise bis auf zehn Minuten genau abgelesen werden. Die gleichzeitig eintretende Verlängerung wurde, wie schon erwähnt, mit Mikroskop und Ocularmikrometer gemessen. Die durch das Be- und Entlasten bewirkte Torsion, resp. Detorsion des Drahtes im stationären Zustande wurde mit Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet. Die Scala war in Millimeter getheilt, der Scalenabstand betrug stets 2,4 m. Das Be- und Entlasten des Drahtes geschah durch Zu-, resp. Abfliessenlassen von Wasser; entweder in ähnlicher Weise wie bei Hrn. G. Wiedemann in ein vom Drahte getragenes Gefäss, oder aber in ein fest aufgestelltes Gefäss, in welches dann ein

am Drahte aufgehängtes Gewicht eintauchte. Die Heber-  
vorrichtung, durch welche das Zu- und Abfließen des Was-  
sers bewerkstelligt wurde, war so eingerichtet, dass selbst  
bei ziemlich schnellem Be- und Entlasten der Draht voll-  
ständig in seiner Ruhelage blieb.

Sollten mit einem Drahte Versuche angestellt werden,  
so blieb derselbe mindestens zwölf Stunden hängen mit der  
Maximalbelastung, welche im Laufe der Versuche angewendet  
werden sollte, und wurde während dieser Zeit ca. 30—40 mal  
be- und entlastet:

In dem Folgenden bezeichnet wieder:

$P$  die permanente Torsion,

$S$  die bei derselben eingetretene Verlängerung,

$\pm T$  die im stationären Zustande durch Belasten her-  
vorgebrachte Torsion, resp. Detorsion in Graden, Minuten  
und Sekunden,

$G$  das Gewicht, mit welchem der Draht während der  
Torsion belastet war,

$K$  der im stationären Zustande ausgeübte Zug.

Bei positivem  $K$  trägt der Draht, wenn belastet:  $G+K$ ,  
entlastet:  $G$ . Bei negativem  $K$ , wenn belastet:  $G$ , wenn ent-  
lastet:  $G-K$ .

$d$  den Durchmesser des Drahtes.

Die Länge war bei allen Drähten 0,55 m.

### I. Gruppe.

Kupfer gegläht bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = +3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	+0° 1' 7"	18,05	3,73	+0° 46' 16"			
0,65	0,13	+0 10 1	193,88	25,64	+0 15 8			
1,89	0,52	+0 20 55	283,14	34,15	-0 6 44			
8,71	2,09	+0 42 33	674,77	59,95	-2 41 30			

Kupfer gegläht bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 5,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = -3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	+0° 0' 34"	10,10	7,53	+1° 41' 42"			
0,78	0,86	+1 19 26	77,41	27,23	+0 40 7			
1,52	1,60	+1 37 52	214,28	51,18	±0 0 0			
5,56	4,96	+1 56 42	312,46	66,40	-0 14 18			

Kupfer 14 Tage mit  $21 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	$K = +3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			
P	S	T			P	S	T
0	0	0			10,13	0,51	+0° 10' 29"
0,49	0,02(?)	+0° 0' 10" (?)			58,81	3,02	+0 19 30
0,95	0,04	+0 1 34			151,47	8,26	-0 18 2

Silber gegläht bei  $0,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 2,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	$K = +2,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			
P	S	T			P	S	T
0	0	0			53,07	13,02	+0° 14' 48"
0,58	0,10	+0° 7' 12"			94,22	18,56	-0 1 2
21,90	5,84	+0 57 10			263,56	31,98	-0 14 26

Blei 12 Stunden mit  $1,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 1 \text{ mm}$			$G = 0,25 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	$K = +1,2 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			
P	S	T			P	S	T
0	0	0			19,66	6,19	+0° 9' 19"
0,72	0,24	+0° 1' 28"			101,55	28,61	-0 10 44

Zink bei  $0,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  auf  $180^\circ$  erwärmt.

$d = 0,6 \text{ mm}$			$G = 3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	$K = -1,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			
P	S	T			P	S	T
0	0	0			82,27	17,82	+0° 21' 12"
0,52	0,18	+0° 1' 30"			261,63	48,38	-0 1 58

Magnesium bei  $0,6 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  im Oelbade erhitzt.

$d = 0,4 \text{ mm}$			$G = 3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	$K = -1,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			
P	S	T			P	S	T
0	0	+0° 0' 18"			0,61	0,19	+0° 2' 23"
0,33	0,09	+0 4 —			1,23	0,31	-0° 1' 42
0,51	0,14	+0 5 22					

Neusilber 24 Stunden mit  $24 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 5,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	$K = -3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			
P	S	T			P	S	T
0	0	-0° 0' 42"			34,25	7,47	+0° 6' 44"
1,80	0,35	-0 0 34			126,08	20,95	-0 2 12
13,47	2,57	+0 2 21					

Eisen 24 Stunden mit  $16 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 0,6 \text{ mm}$			$G = 5,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	$K = -3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			
P	S	T			P	S	T
0	0	+0° 2' 21"			23,42	4,24	+0° 29' 28"
0,47	0,08	+0 3 12			116,88	17,46	+0 16 36



Stahl 24 Stunden mit  $50 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$$d = 0,4 \text{ mm} \quad G = 13,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = -4,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	$-0^\circ 2' 21''$	62,33	1,76	$+0^\circ 17' 24''$
1,50	0,07	$+0 1 8$	104,01	2,77	$-0 0 22$

## II. Gruppe.

Messing gegläht bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 0,8 \text{ mm} \quad G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = +3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	0	64,72	4,69	$-0^\circ 31' 51''$
0,55	0,02(?)	$-0^\circ 0' 4''(?)$	273,01	6,21	$-1 34 27$
1,06	0,06	$-0 0 34$	498,31	26,08	$-1 6 5$
5,55	0,34	$-0 0 53$			

Messing gegläht bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 0,8 \text{ mm} \quad G = 5,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = -3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	$+0^\circ 0' 6''$	59,95	11,47	$-1^\circ 23' 27''$
0,60	0,15	$-0 0 42$	138,06	28,59	$-3 11 18$
1,16	0,30	$-0 2 27$	165,12	31,23	$-3 11 14$
4,52	1,18	$-0 7 18$	376,96	52,74	$-1 3 -$

Aluminium gegläht bei  $0,6 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 0,75 \text{ mm} \quad G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = +2,6 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	$-0^\circ 0' 28''$	153,25	12,38	$-2^\circ 1' 55''$
1,48	0,14	$-0 0 58$	216,05	17,50	$-1 23 18$

Nickel stark gegläht bei  $1,6 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 1,2 \text{ mm} \quad G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = +3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	$+0^\circ 0' 4''$	416,25	37,34	$-0^\circ 29' 56''$
0,55	0,07	$-0 0 5$	471,64	39,01	$-0 28 35$

Die Zahlen der überhaupt von jedem Metall untersuchten Drähte sind schon im Vorhergehenden gegeben.

Ich will hier nur noch darauf aufmerksam machen, dass der Werth von  $T$  abhängt sowohl von der Grösse der permanenten Torsion als auch von der gleichzeitig eingetretenen Verlängerung. Man vergleiche die Beispiele für Kupfer oder die für Messing untereinander.

Kupfer 14 Tage mit  $21 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = + 3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
P	S	T	P	S	T	P	S	T
0	0	0	10,13	0,51	+0° 10' 29"			
0,49	0,02(?)	+0° 0' 10" (?)	58,81	3,02	+0 19 30			
0,95	0,04	+0 1 34	151,47	8,26	-0 18 2			

Silber gegläht bei  $0,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 2,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = + 2,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
P	S	T	P	S	T	P	S	T
0	0	0	53,07	13,02	+0° 14' 48"			
0,58	0,10	+0° 7' 12"	94,22	18,56	-0 1 2			
21,90	5,84	+0 57 10	263,56	31,98	-0 14 26			

Blei 12 Stunden mit  $1,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 1 \text{ mm}$			$G = 0,25 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = + 1,2 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
P	S	T	P	S	T	P	S	T
0	0	0	19,66	6,19	+0° 9' 19"			
0,72	0,24	+0° 1' 28"	101,55	28,61	-0 10 44			

Zink bei  $0,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  auf  $180^\circ$  erwärmt.

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = - 1,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
P	S	T	P	S	T	P	S	T
0	0	0	82,27	17,82	+0° 21' 12"			
0,52	0,18	+0° 1' 30"	261,63	48,38	-0 1 58			

Magnesium bei  $0,6 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  im Oelbade erhitzt.

$d = 0,4 \text{ mm}$			$G = 3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = - 1,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
P	S	T	P	S	T	P	S	T
0	0	+0° 0' 18"	0,61	0,19	+0° 2' 23"			
0,33	0,09	+0 4 —	1,23	0,31	-0° 1' 42			
0,51	0,14	+0 5 22						

Neusilber 24 Stunden mit  $24 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 0,8 \text{ mm}$			$G = 5,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = - 3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
P	S	T	P	S	T	P	S	T
0	0	-0° 0' 42"	34,25	7,47	+0° 6' 44"			
1,80	0,35	-0 0 34	126,08	20,95	-0 2 12			
13,47	2,57	+0 2 21						

Eisen 24 Stunden mit  $16 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$d = 0,6 \text{ mm}$			$G = 5,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$			$K = - 3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$		
P	S	T	P	S	T	P	S	T
0	0	+0° 2' 21"	23,42	4,24	+0° 29' 28"			
0,47	0,08	+0 3 12	116,88	17,46	+0 16 36			

Stahl 24 Stunden mit  $50 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  belastet gewesen.

$$d = 0,4 \text{ mm} \quad G = 13,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = -4,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	$-0^\circ 2' 21''$	62,33	1,76	$+0^\circ 17' 24''$
1,50	0,07	$+0 1 8$	104,01	2,77	$-0 0 22$

## II. Gruppe.

Messing gegläht bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 0,8 \text{ mm} \quad G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = +3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	0	64,72	4,69	$-0^\circ 31' 51''$
0,55	0,02(?)	$-0^\circ 0' 4''(?)$	273,01	6,21	$-1 34 27$
1,06	0,06	$-0 0 34$	498,31	26,08	$-1 6 5$
5,55	0,34	$-0 0 53$			

Messing gegläht bei  $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 0,8 \text{ mm} \quad G = 5,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = -3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	$+0^\circ 0' 6''$	59,95	11,47	$-1^\circ 23' 27''$
0,60	0,15	$-0 0 42$	138,06	28,59	$-3 11 18$
1,16	0,30	$-0 2 27$	165,12	31,23	$-3 11 14$
4,52	1,18	$-0 7 18$	376,96	52,74	$-1 3 -$

Aluminium gegläht bei  $0,6 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 0,75 \text{ mm} \quad G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = +2,6 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	$-0^\circ 0' 23''$	153,25	12,38	$-2^\circ 1' 55''$
1,48	0,14	$-0 0 58$	216,05	17,50	$-1 23 18$

Nickel stark gegläht bei  $1,6 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ .

$$d = 1,2 \text{ mm} \quad G = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad K = +3,0 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

$P$	$S$	$T$	$P$	$S$	$T$
0	0	$+0^\circ 0' 4''$	416,25	37,34	$-0^\circ 29' 56''$
0,55	0,07	$-0 0 5$	471,64	39,01	$-0 28 35$

Die Zahlen der überhaupt von jedem Metall untersuchten Drähte sind schon im Vorhergehenden gegeben.

Ich will hier nur noch darauf aufmerksam machen, dass der Werth von  $T$  abhängt sowohl von der Grösse der permanenten Torsion als auch von der gleichzeitig eingetretenen Verlängerung. Man vergleiche die Beispiele für Kupfer oder die für Messing untereinander.



Die permanente Torsion allein genügt nicht, um die Erscheinung hervorzubringen, vielmehr zeigt sich dieselbe nur dann, wenn gleichzeitig eine permanente Verlängerung eingetreten ist. Bei kleiner Torsion und kleinem Zug, wo  $S$  unmerklich ist, ist auch  $T$  unmerklich, dagegen ergaben sich bei kleiner Torsion, aber grossem Zug, sobald  $S$  messbar ist, auch für  $T$  nicht zu übersehende Werthe. Dies erklärt wohl, weshalb Hr. G. Wiedemann die Erscheinung nicht beobachtet hat. Bei seinen Versuchen wurde ein Messingdraht bei einer Belastung von ca.  $1 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  um ca.  $70^\circ$  tordirt. Für einen weichen Messingdraht habe ich aber bei  $2,4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$  durch eine Torsion von  $383^\circ$  erst eine Verlegung von 0,8 Scalentheilen, also ein  $T = 0^\circ 0' 34''$  gefunden.

Bei Drähten desselben Metalls tritt die Erscheinung dem Obigen entsprechend weit stärker auf bei weichen als bei harten. Von den verschiedenen Metallen zeigten sie in der 1. Gruppe am stärksten Kupfer und Silber, am schwächsten Stahl. In der 2. Gruppe folgen sich die Metalle in der Reihenfolge: Messing, Aluminium, Nickel.

§ 5. Alle Drähte, mit denen Versuche angestellt waren, zeigten sich hinterher hart, federnd und brüchig. Weiche Kupferdrähte von 0,5 m Länge, die vor den Versuchen durch ihr eigenes Gewicht sich dauernd bogen, zeigten nach den Versuchen keine dauernde Biegung, selbst wenn sie temporär zu einem Kreise gebogen wurden. Besonders stark tordirte Drähte zerbrachen bei jeder versuchten Biegung. Selbst Blei verlor durch die Versuche in etwas seine Plasticität.

Die durch die Torsion bei Belastung hervorgerufene Aeolotropie der Drähte konnte sehr bequem durch Anätzen sichtbar gemacht werden. Die Drähte bekamen ohne Ausnahme ein schraubenförmiges Aeussere, und zwar ganz gleich. mochte nur die Oberfläche leicht angeätzt sein oder der Draht so lange in der Säure gelassen werden, bis er zu zerfallen drohte.

Ich habe hierbei Gelegenheit gehabt, die Beobachtungen des Hrn. Kalischer<sup>1)</sup> über das Krystallinischwerden von

1) Kalischer, Berl. Ber. 14. p. 2797. 1881.

Metalldrähten durch Glühen bestätigen zu können und will nicht unerwähnt lassen, dass ich entgegen jenen Beobachtungen auch bei Messingdraht in deutlichster Weise die Krystalle schon für das blosse Auge habe sichtbar machen können. Bei Aluminiumdrähten habe ich Krystallflächen nicht direct sehen können, doch zeigten dieselben nach dem Glühen stark muschelige Bruchflächen.

Physikal. Inst., Freiburg i. Br., Mai 1882.

**X. Ueber den Zusammenhang zwischen den Einheiten des Magnetismus und der Electricität;  
von R. Clausius.**

In einem im März d. J. veröffentlichten Aufsatz<sup>1)</sup> habe ich einige Betrachtungen über die zur Messung electricischer und magnetischer Grössen anzuwendenden Maasssysteme angestellt, worin ein Punkt vorkommt, der zu verschiedenen Einwendungen Veranlassung gegeben hat, nämlich die Bestimmung der Einheit des Magnetismus im electrostatischen Maasssysteme. Einige dieser Einwendungen, welche sich im Junihefte des Phil. Mag. befanden, habe ich schon in einem im Augusthefte des Phil. Mag. veröffentlichten Artikel beantwortet. Seitdem sind aber noch einige weitere, zum Theil von sehr beachtenswerthen Seiten stammende Bemerkungen über jene Bestimmungsweise gemacht, sodass ich glaube, den Gegenstand noch einmal zur Sprache bringen zu müssen.

In früheren Zeiten galt der Magnetismus als ein für sich bestehendes, von der Electricität unabhängiges Agens. Wenn man an dieser Anschauung auch jetzt noch festhalten wollte, so wäre es nicht nöthig, bei der Festsetzung eines Maasssystemes für den Magnetismus auf das für die Electricität angewandte Maasssystem Rücksicht zu nehmen. Es

1) Clausius, Verhandl. des naturhist. Vereins der preuss. Rheinlande und Westfalens. 39. p. 105. 1882 und Wied. Ann. 16. p. 529. 1882.



ist aber das grosse Verdienst von Ampère, und ich glaube hinzufügen zu dürfen, einer der grössten Fortschritte der Physik, dass zwischen Electricität und Magnetismus ein fester Zusammenhang nachgewiesen ist, sodass man den Magnetismus nicht mehr als ein besonderes Agens zu betrachten braucht, sondern alle Kräfte, welche gewöhnlich magnetische Kräfte genannt werden, als electrodynamische Kräfte ansehen kann.

Denkt man sich nämlich in einem gegebenen Magnet von messbarer Grösse jeden der unzähligen kleinen Magnete, aus denen er besteht, durch einen kleinen electrischen Strom ersetzt, der so bestimmt ist, dass das Product aus der Stromstärke und dem von dem Strome umflossenen Flächenraume gleich dem Producte aus der Länge des kleinen Magnets und der Stärke seiner Pole, oder, anders ausgedrückt, gleich dem magnetischen Momente des kleinen Magnets ist, so übt die Gesammtheit dieser kleinen electrischen Ströme auf andere electrische Ströme oder andere Magnete dieselben Kräfte aus, wie der gegebene Magnet. Man kann also nach Ampère den Magnetismus, ohne ein zweites, neben der Electricität existirendes Agens anzunehmen, aus der Existenz jener electrischen Ströme erklären.

Nach dieser Erklärung ist unter dem Worte Magnetismus nur noch ein electrodynamischer Begriff zu verstehen, und man muss daher auch in jedem Maasssysteme die zur Messung des Magnetismus anzuwendende Einheit diesem Begriffe gemäss wählen, nämlich so, dass das Product aus der Magnetismuseinheit und der Längeneinheit, und das Product aus der Stromeinheit und der Flächeneinheit gleichwerthige Grössen werden. Bezeichnen wir also die Einheit des Magnetismus mit  $[m]$  und die Einheit der Stromstärke mit  $[i]$ , und ferner die Längeneinheit mit  $[L]$  und demgemäss die Flächeneinheit mit  $[L^2]$ , so muss folgende Gleichung gelten:

$$(1) \quad [mL] = [iL^2],$$

woraus folgt:

$$(2) \quad [m] = [iL].$$



Da nun die Einheit der Stromstärke die Stärke eines solchen Stromes ist, bei dem in der Zeiteinheit die Electricitätseinheit durch einen Querschnitt geht, so hat man, wenn  $[e]$  die Electricitätseinheit und  $[T]$  die Zeiteinheit bedeutet, zu setzen:

$$[i] = [eT^{-1}],$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(3) \quad [m] = [eLT^{-1}].$$

Diese Gleichung drückt die der Ampère'schen Erklärung des Magnetismus entsprechende Beziehung zwischen den Einheiten des Magnetismus und der Electricität aus.

Wendet man sie auf das electrostatische Maasssystem an und bestimmt daher die Grösse  $[e]$ , welche in diesem Falle zur Unterscheidung von der electrodynamischen Electricitätseinheit mit  $[e_s]$  zu bezeichnen ist, durch die Gleichung:

$$(4) \quad [e_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}],$$

worin  $[M]$  die Masseneinheit bedeutet, so erhält man zur Bestimmung der electrostatischen Magnetismuseinheit folgende Gleichung:

$$(5) \quad [m_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-2}].$$

Diese Gleichung ist es, welche zu den oben erwähnten Einwendungen Veranlassung gegeben hat, weil sie von Maxwell's Angabe abweicht, welche folgendermaassen lautet:

$$(6) \quad [m_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}].$$

Die Art, wie Maxwell zu seiner Gleichung gelangt ist, beruht, wie sich aus dem Zusammenhange seiner Auseinandersetzungen schliessen lässt, auf der Anwendung einer Gleichung, welche sich in Bezug auf ihre Stellung zum electrostatischen und electrodynamischen Maasssysteme anders verhält, als die Ampère'sche Gleichung. Man muss nämlich einen Unterschied machen zwischen Gleichungen, welche ausschliesslich einem dieser Maasssysteme angehören, und solchen, die auf beide Systeme anwendbar sind. Ausschliesslich electrostatisch oder electrodynamisch sind solche Gleichungen,

welche eine electrostatische oder eine electrodynamische Kraft durch die mechanische Kraftformel darstellen.

Was nun die Ampère'sche Gleichung anbetrifft, so ist sie zwar aus der Betrachtung electrodynamischer Kräfte, nämlich aus der Vergleichung der von einem Magnet und der von einem electrischen Strome ausgeübten Kräfte hervorgegangen, aber sie stellt diese Kräfte weder durch die mechanische Kraftformel, noch durch irgend eine andere Formel dar, sondern sagt nur aus, dass der Magnet und der Strom sich in Bezug auf die von ihnen ausgeübten Kräfte untereinander gleich verhalten. Sie ist also nicht als eine ausschliesslich electrodynamische Gleichung anzusehen. Man muss ihr vielmehr, da sie nur die nach Ampère zwischen Magnetismus und Electricität stattfindende Beziehung ausdrückt, sofern man überhaupt die Ampère'sche Theorie als richtig anerkennt, eine allgemeine, von dem angewandten Maasssysteme unabhängige Gültigkeit zuschreiben, und dadurch ist die Anwendung, welche ich von ihr gemacht habe, gerechtfertigt.

Maxwell's Gleichung dagegen ist dadurch entstanden, dass eine electrodynamische Kraft, nämlich die von einem Magnetpol auf einen electrischen Strom ausgeübte Kraft, durch die mechanische Kraftformel dargestellt ist. Sie trägt somit den Charakter einer ausschliesslich electrodynamischen Gleichung an sich, und ihre Anwendung zur Bestimmung der electrostatischen Magnetismuseinheit kann nicht als gerechtfertigt anerkannt werden.

Ueber die zur Unterstützung dieser Bestimmungsweise von verschiedenen englischen Autoren angeführten Gründe habe ich mich schon in meinem oben erwähnten, im Phil. Mag. publicirten Artikel ausgesprochen, und ich will das dort Gesagte hier nicht wiederholen, sondern will mich darauf beschränken, einige Punkte hervorzuheben, welche mir für die Beurtheilung der sich gegenüberstehenden Bestimmungsweisen maassgebend zu sein scheinen.

Die Maxwell'sche Bestimmung ist nicht nur ohne Rücksicht auf die Ampère'sche Erklärung des Magnetismus ausgeführt, sondern sie steht auch mit derselben im Widerspruche, wie man leicht erkennen kann, wenn man die in (6)



für  $[m_s]$  gegebene Formel und zugleich die in (4) für  $[e_s]$  gegebene Formel in die Gleichung (3) einsetzt, indem dann auf beiden Seiten verschiedene Ausdrücke, und zwar Ausdrücke von verschiedenen Dimensionen entstehen. Ich muss aber sagen, dass ich es für einen entschiedenen Rückschritt halten würde, wenn man die Ampère'sche Erklärung des Magnetismus, durch welche das grosse, die Electricität, den Magnetismus und den Electromagnetismus umfassende Wissenschaftsgebiet so wesentlich vereinfacht ist, wieder aufgeben wollte.

Ferner ist zu bemerken, dass, wenn man einmal die Ampère'sche Erklärung des Magnetismus verlässt, und die electrostatische Einheit des Magnetismus auf andere Weise, unter Anwendung einer der von einem Magnetpole ausgeübten Kräfte zu bestimmen sucht, dann die Maxwell'sche Formel nicht die einzig mögliche ist. Zu dieser Bemerkung sehe ich mich besonders durch einen neuerdings von Hrn. Helmholtz veröffentlichten Aufsatz <sup>1)</sup> veranlasst.

Hr. Helmholtz spricht von den Gauss'schen Einheiten der Electricität und des Magnetismus, welche durch folgende Sätze bestimmt sind: 1) Einheit der Electricität ist diejenige Electricitätsmenge, welche auf eine gleiche Electricitätsmenge in der Einheit der Entfernung die Einheit der Kraft ausübt, 2) Einheit des Magnetismus ist diejenige Magnetismusmenge, welche auf eine gleiche Magnetismusmenge in der Einheit der Entfernung die Einheit der Kraft ausübt; aus welchen Sätzen sich die nachstehenden Gleichungen ergeben:

$$(7) \quad \begin{cases} [e] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}] \\ [m] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}]. \end{cases}$$

Ein Maasssystem, welches auf der gleichzeitigen Anwendung dieser beiden Gleichungen beruht, nennt Hr. Helmholtz das bisherige electrostatische System und an einer Stelle auch das electrostatisch-magnetische System von Gauss.

Ich glaube nun freilich nicht, dass Gauss die Absicht gehabt hat, diese beiden Gleichungen zur Grundlage eines

<sup>1)</sup> Helmholtz, Wied. Ann. 17. p. 42. 1882.



und desselben in sich zusammenhängenden Maasssystem zu machen, sondern bin vielmehr der Ansicht, dass er das electrische und das magnetische Maasssystem als zwei für sich bestehende Maasssysteme betrachtet hat, deren jedes eine der beiden Gleichungen zur Grundlage haben solle. Indessen will ich andererseits gern zugestehen, dass, wenn man die Ampère'sche Erklärung des Magnetismus einmal verlassen hat, man ebensogut diese beiden Gleichungen zu einem System vereinigen kann, wie die dem Maxwell'schen electrostatischen Maasssystem zu Grunde liegenden Gleichungen.

Wir haben somit, unter Zuziehung des von Hrn. Helmholtz empfohlenen Systemes drei verschiedene electrostatische Maasssysteme, welche in Bezug auf die rein electrischen Grössen vollkommen untereinander übereinstimmen, und nur in Bezug auf die Einheit des Magnetismus von einander abweichen, und es mögen der Uebersichtlichkeit wegen die drei die letztere darstellenden Formeln hier zusammengestellt werden.

	Maxwell	Helmholtz	Clausius
$[m_e]$	$[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}]$	$[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}]$	$[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}]$

Sofern es sich nur um die Vergleichung magnetischer Grössen untereinander handelt, können alle drei Formeln gleich gut als Einheitsformeln für den Magnetismus dienen. Vergleicht man aber magnetische Grössen mit electrischen Grössen, so entsteht die Frage, zu was für Beziehungen zwischen Magnetismus und Electricität die verschiedenen Formeln führen.

Im electrodynamischen Maasssysteme gilt zwischen den Einheiten des Magnetismus und der Electricität folgende allgemein angenommene Gleichung:

$$(8) \quad [m_a] = [e_a L T^{-1}].$$

Hiermit wollen wir die Gleichungen zusammenstellen, welche man im electrostatischen Maasssysteme, je nach den drei verschiedenen Auffassungen desselben, zwischen den Einheiten des Magnetismus und der Electricität zu bilden hat.

Nach meiner Auffassung hat man zu setzen:

$$[m_s] = [e_s L T^{-1}].$$

Die Gleichung hat dieselbe Form, wie die im electrodynamischen Maasssysteme geltende, und man erhält somit bei dieser Auffassung eine bestimmte Beziehung zwischen Magnetismus und Electricität, welche von dem angewandten Maasssystem unabhängig ist. In den Gleichungen ist ausgedrückt, dass die Magnetismuseinheit eine Grösse von der Dimension eines Productes aus der Electricitätseinheit und der Geschwindigkeitseinheit ist. Das Hinzukommen einer Geschwindigkeit als Factor drückt aus, dass der Magnetismus nicht mit ruhender, sondern mit strömender Electricität vergleichbar ist, wie es der Ampère'schen Auffassung entspricht.

Nach Helmholtz' Auffassung hat man zu setzen:

$$[m_s] = [e_s].$$

Das ist eine ganz andere Gleichung, als die im electrodynamischen Maasssysteme geltende, und ich muss gestehen, dass ich nicht weiss, welche Vorstellung man sich vom Wesen des Magnetismus bilden soll, wenn in einem Maasssysteme die Magnetismuseinheit als eine Grösse von derselben Dimension angesehen wird, wie die Electricitätseinheit, und im anderen Maasssysteme als eine Grösse von der Dimension eines Productes der Electricitätseinheit und der Geschwindigkeitseinheit.

Nach Maxwell's Auffassung hat man zu setzen:

$$[m_s] = \frac{[e_s]}{[L T^{-1}]}.$$

Das ist ebenfalls eine andere Gleichung, als die im electrodynamischen Maasssysteme geltende. Statt eines Productes der Electricitätseinheit und der Geschwindigkeitseinheit tritt hier ein Bruch, welcher die Electricitätseinheit zum Zähler und die Geschwindigkeitseinheit zum Nenner hat, was wieder die Frage aufwirft, welche Vorstellung vom Wesen des Magnetismus man sich aus zwei so verschiedenen Ausdrücken bilden soll.

Bonn, September 1882.

# XI. Zur Theorie der Fresnel'schen Integrale; von Dr. And. Lindstedt.

Bei kleinen Werthen des Arguments  $u$  sind zur numerischen Berechnung der sog. Fresnel'schen Integrale folgende bekannte Formeln:

$$(1) \quad \begin{cases} \int_0^u \cos x^2 dx = u - \frac{1}{2!} \cdot \frac{u^5}{5} + \frac{1}{4!} \cdot \frac{u^9}{9} - \dots \\ \int_0^u \sin x^2 dx = \frac{u^3}{3} - \frac{1}{3!} \cdot \frac{u^7}{7} + \frac{1}{5!} \cdot \frac{u^{11}}{11} - \dots \end{cases}$$

sehr bequem und genau. Sobald aber  $u$  eine gewisse Grenze, etwa  $u = 2$ , überschreitet, werden sie sehr unpraktisch, und da die halbconvergenten Reihen, welche man erst bei beträchtlicheren Werthen von  $u$  anwenden kann, in jenen Fällen unbrauchbar sind, so will ich hier eine Methode angeben, welche eben in den Fällen mit Vortheil anzuwenden ist, wo die beiden anderen nicht taugen.

Zu diesem Zwecke betrachte ich mit Cauchy anstatt der obigen Integrale die folgenden:

$$\int_u^\infty \cos x^2 dx \quad \text{und} \quad \int_u^\infty \sin x^2 dx,$$

welche sich von jenen um die Constante  $\sqrt{\pi/8}$  unterscheiden, und zerlege:

$$(2) \quad \begin{cases} \int_u^\infty \cos x^2 dx = M(u) \cos u^2 - N(u) \sin u^2 \\ \int_u^\infty \sin x^2 dx = M(u) \sin u^2 + N(u) \cos u^2. \end{cases}$$

Es wird alsdann wie bekannt:

$$(3) \quad \begin{cases} M(u) = \int_u^\infty \cos(x^2 - u^2) dx = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\sin x dx}{\sqrt{x+u^2}} \\ N(u) = \int_u^\infty \sin(x^2 - u^2) dx = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\sin x dx}{\sqrt{x+u^2}}. \end{cases}$$



Demnach wird zunächst:

$$\begin{aligned}
 M\left(\sqrt{u^2 + \frac{\pi}{2}}\right) &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\cos x \, dx}{\sqrt{u^2 + \frac{\pi}{2} + x}} \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos x \, dx}{\sqrt{u^2 + \frac{\pi}{2} + x}} + \frac{1}{2} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{\cos x \, dx}{\sqrt{u^2 + \frac{\pi}{2} + x}} + \frac{1}{2} \int_{\pi}^{\infty} \frac{\cos x \, dx}{\sqrt{u^2 + \frac{\pi}{2} + x}} \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin x \, dx}{\sqrt{u^2 + \pi - x}} - \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin x \, dx}{\sqrt{u^2 + \pi + x}} - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\cos x \, dx}{\sqrt{u^2 + \frac{3\pi}{2} + x}}.
 \end{aligned}$$

Indem ich jetzt:

$$(4) \quad u^2 = \beta\pi; \quad M\left(\sqrt{u^2 + \frac{\pi}{2}}\right) = M(\beta),$$

setze, so kann dieses Resultat geschrieben werden:

$$(5) \quad M(\beta) = \mu(\beta + 1) - M(\beta + 1), \quad \text{wo also:}$$

$$\mu(\beta + 1) = \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin x \, dx \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi(\beta + 1) - x}} - \frac{1}{\sqrt{\pi(\beta + 1) + x}} \right\},$$

bedeutet.

Der Voraussetzung nach kann  $\beta$  niemals negativ werden; entwickelt man deshalb die Parenthese unter dem Integralzeichen nach Potenzen von  $x$ , so erhält man:

$$(6) \quad \mu(\beta + 1) = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q_1}{\sqrt{\pi(\beta + 1)^3}} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} \cdot \frac{Q_3}{\sqrt{\pi(\beta + 1)^7}} + \dots$$

wo allgemein:

$$Q_i = \int_0^{\frac{\pi}{2}} x^i \sin x \, dx,$$

gesetzt worden ist.

In entsprechender Weise erhält man für die Function  $N(u)$ :

$$(7) \quad N(\beta) = \nu(\beta + 1) - N(\beta + 1),$$

wo, dem Obigen analog:

$$(7_a) \quad \left\{ \begin{aligned} N\left(\sqrt{u^2 + \frac{\pi}{2}}\right) &= N(\beta) \\ \nu(\beta + 1) &= \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos x \, dx \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi(\beta + 1) - x}} + \frac{1}{\sqrt{\pi(\beta + 1) + x}} \right\}, \end{aligned} \right.$$

ist. Man erhält weiter, wenn:

$$P_i = \int_0^{\frac{\pi}{2}} x^i \cos x \, dx,$$

gesetzt wird:

$$(8) \quad v(\beta + 1) = \frac{P_0}{\sqrt{\pi(\beta + 1)}} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \cdot \frac{P_2}{\sqrt{\pi(\beta + 1)^3}} + \dots$$

Es bleibt jetzt nur übrig, zu zeigen, wie die Coefficienten  $P_i$  und  $Q_i$  am zweckmässigsten berechnet werden. Man hat, wie sofort ersichtlich:

$$(9) \quad \begin{cases} Q_i = i \cdot P_{i-1} \\ \left(\frac{\pi}{2}\right)^i = i(i-1) P_{i-2} + P_i \end{cases} \quad (i = 1, 2, 3 \dots)$$

Sobald die  $P_i$  bekannt sind, erhält man die  $Q_i$  aus der ersten Gleichung unmittelbar. Zur Berechnung der  $P_i$  leitet man aus der zweiten Gleichung folgende Relation her:

$$\frac{P_i + i(i-1) P_{i-2}}{P_{i+2} + (i+1)(i+2) P_i} = \frac{4}{\pi^2}.$$

Setzt man jetzt in bekannter Weise:

$$p_i = \frac{P_i}{P_{i-2}}, \quad \text{so erhält man:} \quad p_i = \frac{\frac{\lambda_i}{\mu_i}}{1 + p_{i+2} \cdot \frac{1}{\mu_i}},$$

wo:  $\lambda_i = i(i-1) \frac{\pi^2}{4}$  und  $\mu_i = (i+1)(i+2) - \frac{\pi^2}{4}$

bedeuten. Mit Hülfe von diesen Formeln werden die  $p_i$  leicht und sicher berechnet, indem man mit einem hinreichend grossen  $i$  anfängt, etwa mit  $i = 20$ , und  $p_{20} = \lambda_{20}$  annimmt. Nachdem die  $p_i$  berechnet worden sind, so hat man, da  $P_0 = 1$ :

$$P_2 = p_2; \quad P_4 = p_2 p_4; \quad P_6 = p_2 p_4 p_6 \text{ u. s. w.}$$

In dieser Weise habe ich erhalten:

$\log P_2 = 9,669\,689\,7-10$	$\log Q_3 = 0,146\,811\,0$
$\text{,, } P_4 = 9,680\,566\,5-10$	$\text{,, } Q_5 = 0,379\,536\,5$
$\text{,, } P_6 = 9,808\,923\,8-10$	$\text{,, } Q_7 = 0,654\,021\,8$
$\text{,, } P_8 = 9,998\,872\,3-10$	$\text{,, } Q_9 = 0,953\,114\,8$
$\text{,, } P_{10} = 0,226\,997\,2$	$\text{,, } Q_{11} = 1,268\,389\,9$
$\text{,, } P_{12} = 0,481\,16$	$\text{,, } Q_{13} = 1,595\,10$
$\text{,, } P_{14} = 0,754\,22$	$\text{,, } Q_{15} = 1,930\,31$
$\text{,, } P_{16} = 1,041\,63$	$\text{,, } Q_{17} = 2,272\,04.$

Die oben benutzten Recursionsformeln zeigen, dass das Verhältniss zweier aufeinander folgender  $P$  und  $Q$  sich dem Werthe  $\pi^2/4$  nähert. Es folgt hieraus, dass die Reihen (6) und (8) schneller convergiren als eine geometrische Reihe mit der Rationszahl  $1/4(\beta + 1)^2$ . Ich gebe hier die numerischen Werthe der Coëfficienten dieser Reihen, wobei ich so viele Glieder berücksichtige, als zur Bestimmung von sieben Decimalstellen nöthig sind. Sobald  $\beta$  nicht gar zu klein ist, sieht man, dass die Zahl der hierzu erforderlichen Glieder bedeutend reducirt wird. Es wird, indem der Kürze wegen  $y$  für  $(1 + \beta)^{\frac{1}{2}}$  geschrieben wird:

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \mu(y^2) = 0,089\,793\,6 \cdot y^{-3} + & \nu(y^2) = 0,564\,189\,6 \cdot y^{-1} + \\ & + 0,010\,019\,1 \cdot y^{-5} + \\ & + 0,007\,973\,3 \cdot y^{-7} + & + 0,000\,759\,0 \cdot y^{-9} + \\ & + 0,001\,087\,2 \cdot y^{-11} + & + 0,000\,085\,3 \cdot y^{-13} + \\ & + 0,000\,176\,4 \cdot y^{-15} + & + 0,000\,011\,6 \cdot y^{-17} + \\ & + 0,000\,031\,5 \cdot y^{-19} + & + 0,000\,001\,8 \cdot y^{-21} + \\ & + 0,000\,006\,0 \cdot y^{-23} + & + 0,000\,000\,3 \cdot y^{-25} + \\ & + 0,000\,001\,2 \cdot y^{-27} + & + 0,000\,000\,1 \cdot y^{-29} + \\ & + 0,000\,000\,2 \cdot y^{-31} + & + \dots \\ & + 0,000\,000\,1 \cdot y^{-35} + & + \dots \\ & + \dots \end{array} \right.$$

Die Bequemlichkeit dieser Formeln leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass  $y$  immer grösser als Eins, und nur in wenigen Fällen nahezu gleich Eins ist.

Wenn  $\beta$  sehr gross wird, kann man  $M(\beta + 1)$  und  $N(\beta + 1)$  direct berechnen. Führt man diese Berechnung für  $\beta$ -Werthe zwischen  $\beta$  und  $\beta + 1$  aus, so zeigen die Formeln (5) und (7), dass man, um alle anderen Werthe von  $M(\beta)$  und  $N(\beta)$  zu erhalten, nur die Functionen  $\mu(\beta + 1)$  und  $\nu(\beta + 1)$  zu ermitteln hat, was nach den zuletzt gegebenen numerischen Entwicklungen sehr bequem geschehen kann.

Durch theilweise Integration leitet man leicht die folgenden bekannten Gleichungen her:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} M(u) = \frac{1}{4u^3} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{4^2 u^5} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9}{4^3 \cdot u^{11}} - \dots \\ N(u) = \frac{1}{2u} - \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot u^3} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7}{2 \cdot 4^2 \cdot u^9} - \dots \end{array} \right.$$

Diese Reihen convergiren allerdings nicht, aber man kann beweisen, dass der Fehler, der dadurch begangen wird,



dass eine gewisse Anzahl von Gliedern berücksichtigt wird, immer kleiner sein muss als der Betrag des darauf folgenden nächsten Gliedes. Wenn  $u$  gross ist, gewähren deshalb diese Formeln grossen Nutzen.

Bei der Berechnung der folgenden Tafel der Functionen  $M(u)$  und  $N(u)$  bin ich demgemäss, da meine Absicht war, alles siebenstellig zu rechnen, um darauf durch Abkürzung die 6. Decimalstelle sicher zu erhalten, von  $\beta = 8$  ausgegangen, indem ich für die Werthe  $\beta = 8,0, 8,1, 8,2 \dots 8,9$  die Functionen:

$$\begin{aligned} M(\beta) &= M\left(\sqrt{\pi(\beta + \frac{1}{2})}\right) \\ N(\beta) &= N\left(\sqrt{\pi(\beta + \frac{1}{2})}\right) \end{aligned} \quad (\text{Vgl. 4 und 7}_a)$$

nach den Formeln (11) unter Berücksichtigung dreier Glieder berechnet habe. Der Werth  $\beta = 8$  gibt für  $u$  in (11) den Werth  $u = \sqrt{(17/2)\pi} = 5,17$  und für diesen  $u$ -Werth machen sich die 4. Glieder erst in der 8. Decimale merkbar. Hierauf sind für alle zwischen 0 und 8 liegenden Werthe von  $\beta$  nach (10) die Functionen  $\mu(1 + \beta)$  und  $\nu(1 + \beta)$  berechnet, worauf nach (5) und (7) sich die Werthe von  $M(\beta)$  und  $N(\beta)$ , d. h. von  $M(\sqrt{\pi(\beta + \frac{1}{2})})$  und  $N(\sqrt{\pi(\beta + \frac{1}{2})})$  successive ergeben.

Obwohl Tafeln für die numerischen Werthe der Fresnel'schen Integrale sowohl als auch der Functionen  $M(u)$  und  $N(u)$  schon in mehreren Werken vorkommen, halte ich es doch nicht für überflüssig, die folgenden Tafeln zu veröffentlichen. Theils sind Tafeln in dieser Ausdehnung wohl nicht vorhanden, theils ist hier das Argument ein anderes als das gewöhnliche. Es verdient noch darauf hingewiesen zu werden, dass die hier benutzte Form des Arguments auch bei der theoretischen Behandlung hierher gehöriger physikalischer Fragen nicht ohne Vorzug ist, was aber hier nicht gezeigt werden soll.

Was die Ausdehnung der folgenden Tafel betrifft, so habe ich mich auf das Intervall:  $\beta = 0$  bis  $\beta = 8,9$  beschränkt, theils, weil diese Werthe am häufigsten gebraucht werden, theils weil die anderen Werthe sich sehr schnell und genau mit Hülfe der Gleichungen (1) und (11) berechnen lassen.

$$u = V(\beta + \frac{1}{2})\pi.$$

$l(u)$	Diff.	$N(u)$	Diff.	$\beta$	$M(u)$	Diff.	$N(u)$	Diff.
7 381	—	0,350 794	—	4,5	0,003 958	—	0,125 786	—
4 375	—13006	0,328 631	—22161	4,6	0,003 844	—114	0,124 560	—1226
4 608	—9767	0,310 010	—18621	4,7	0,003 736	—108	0,123 370	—1190
7 048	—7560	0,294 090	—15920	4,8	0,003 633	—103	0,122 212	—1158
1 055	—5993	0,280 285	—13805	4,9	0,003 534	—99	0,121 087	—1125
6 210	—4845	0,268 174	—12111	5,0	0,003 439	—95	0,119 992	—1095
2 230	—3980	0,257 443	—10731	5,1	0,003 349	—90	0,118 926	—1066
8 914	—3316	0,247 854	—9589	5,2	0,003 262	—87	0,117 887	—1039
6 119	—2795	0,239 222	—8632	5,3	0,003 179	—83	0,116 875	—1012
3 737	—2382	0,231 400	—7822	5,4	0,003 100	—79	0,115 889	—986
1 689	—2048	0,224 273	—7127	5,5	0,003 024	—76	0,114 927	—962
9 914	—1775	0,217 744	—6529	5,6	0,002 951	—73	0,113 989	—938
8 363	—1551	0,211 737	—6007	5,7	0,002 881	—70	0,113 073	—916
7 000	—1363	0,206 187	—5550	5,8	0,002 813	—68	0,112 179	—896
5 794	—1206	0,201 040	—5147	5,9	0,002 748	—65	0,111 305	—874
4 722	—1072	0,196 249	—4791	6,0	0,002 686	—62	0,110 452	—853
3 764	—958	0,191 778	—4471	6,1	0,002 626	—60	0,109 617	—835
2 904	—860	0,187 591	—4187	6,2	0,002 568	—58	0,108 802	—815
2 128	—776	0,183 661	—3930	6,3	0,002 512	—56	0,108 004	—798
1 426	—702	0,179 963	—3698	6,4	0,002 458	—54	0,107 223	—781
0 788	—638	0,176 475	—3488	6,5	0,002 406	—52	0,106 459	—764
0 206	—582	0,173 179	—3296	6,6	0,002 356	—50	0,105 711	—748
9 675	—531	0,170 057	—3122	6,7	0,002 307	—49	0,104 979	—732
9 187	—488	0,167 096	—2961	6,8	0,002 261	—46	0,104 262	—717
8 738	—449	0,164 281	—2815	6,9	0,002 215	—46	0,103 558	—704
8 324	—414	0,161 602	—2679	7,0	0,002 172	—43	0,102 869	—689
7 942	—382	0,159 048	—2554	7,1	0,002 129	—43	0,102 194	—675
7 587	—355	0,156 609	—2439	7,2	0,002 088	—41	0,101 532	—662
7 258	—329	0,154 278	—2331	7,3	0,002 048	—40	0,100 882	—650
6 952	—306	0,152 046	—2232	7,4	0,002 010	—38	0,100 244	—638
6 666	—286	0,149 908	—2138	7,5	0,001 973	—37	0,099 619	—625
6 400	—266	0,147 856	—2052	7,6	0,001 937	—36	0,099 005	—614
6 150	—250	0,145 885	—1971	7,7	0,001 902	—35	0,098 402	—603
5 916	—234	0,143 991	—1894	7,8	0,001 867	—35	0,097 810	—592
5 696	—220	0,142 167	—1824	7,9	0,001 835	—32	0,097 229	—581
5 490	—206	0,140 410	—1757	8,0	0,001 802	—33	0,096 657	—572
5 296	—194	0,138 716	—1694	8,1	0,001 771	—31	0,096 096	—561
5 112	—184	0,137 082	—1634	8,2	0,001 741	—30	0,095 544	—552
4 939	—173	0,135 503	—1579	8,3	0,001 712	—29	0,095 002	—542
4 776	—163	0,133 977	—1526	8,4	0,001 683	—29	0,094 469	—533
4 621	—155	0,132 501	—1476	8,5	0,001 655	—28	0,093 944	—525
4 474	—147	0,131 073	—1428	8,6	0,001 628	—27	0,093 429	—515
4 335	—139	0,129 689	—1384	8,7	0,001 602	—26	0,092 921	—508
4 203	—132	0,128 348	—1341	8,8	0,001 576	—26	0,092 422	—499
4 078	—125	0,127 048	—1300	8,9	0,001 551	—25	0,091 931	—491
	—120		—1262					

Dorpat, im August 1882.



## XII. Ueber die Theorie der elastischen Nachwirkung; von G. J. Michaëlis.

Hr. Warburg hat das Gleichgewicht eines Systems beliebig gestalteter, gleicher, starrer Molecüle untersucht, deren Schwerpunkte im natürlichen Zustande des Systems gleichförmig angeordnet sind. Er hat die Spannungen berechnet für den Fall, dass die Deformation gegeben ist, welche das System erfahren hat, und Resultate gewonnen, welche eine qualitative Erklärung der elastischen Nachwirkung enthalten.<sup>1)</sup>

Es sei mir gestattet, mitzutheilen, wie verschiedene, von Hrn. Braun beobachtete Erscheinungen<sup>2)</sup> aus dieser Theorie abgeleitet werden können, aber auch wie dieselbe durch eine Nebenannahme besser mit der Erfahrung im Einklang zu bringen ist.

Nach den Untersuchungen des Hrn. Warburg würden die Molecüle nur im Gleichgewichte sein, wenn ihre Hauptträgheitsaxen die Richtungen der Hauptaxen des Elasticitätsellipsoids hätten. Das Drehungsmoment, welches ein Molecül in die Gleichgewichtslage zu versetzen erstrebt ist, wäre der Grösse der Deformation direct proportional, diese Lage selbst jedoch wäre nur von dem Verhältniss der Zahlen  $u_x$ ,  $u_y$  u. s. w. abhängig.

Bei den sorgfältigen Beobachtungen aber, welche Hr. F. Kohlrausch<sup>3)</sup>, über die elastische Nachwirkung angestellt hat, ergab sich, dass ceteris paribus die Intensität der Nachwirkung immer der Verschiebung nahezu proportional war. Bei einer constanten Deformation näherten sich die dazu gebotenen Kräfte allmählich einem gewissen Grenzwerthe. Nach Aufhebung der äusseren Kräfte gelangte der Körper wieder langsam in seine natürliche Lage zurück; die nämliche empirische Formel stellte in beiden Fällen den Verlauf der Erscheinung dar.

Ist also wirklich die Ursache der Nachwirkung der Drehung der Molecüle zuzuschreiben, so müssen auch Kräfte vorausgesetzt werden, welche die Molecüle in ihre ursprüngliche Richtungen zurückzutreiben versuchen.

Solche zurücktreibende Kräfte wollen wir in der Rechnung benutzen, ohne auf Betrachtungen über die Entstehungsweise einzugehen. Nur weisen wir darauf hin, dass

1) Warburg, Wied. Annalen 4. p. 232—249. 1878.

2) Braun, Pogg. Ann. 159. p. 337—389. 1876.

3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 119. p. 337. 1863. 128. p. 1. 1866. 158. p. 337. 1876.



auch Hr. W. Weber in seiner Theorie des inducirten Magnetismus ähnliche Kräfte, welche die Molecularmagnete in ihrer natürlichen Richtung festzuhalten erstrebt sind, eingeführt hat, und dass Hr. Chwolson eine Erklärung derselben gegeben hat.<sup>1)</sup> Wohl ist der Fall hier ein anderer, indem die Schwerpunkte der Molecüle verschoben werden, aber stellen wir uns die Deformation vor als unendlich wenig vom natürlichen Zustande verschieden, so sind vielleicht ähnliche Betrachtungen auch hier gültig.

Wenden wir jetzt die Theorie des Hrn. Warburg auf das bekannte Problem von St. Venant an, indem wir zunächst annehmen, dass in der stabilen Gleichgewichtslage, die Hauptträgheitsachsen der Molecüle wirklich die Richtungen der Axen des Elasticitätsellipsoids haben.

Durch den Schwerpunkt jedes Molecüls werde ein Coordinatensystem  $(x_1 y_1 z_1)$  gelegt, deren Axen die Hauptträgheitsachsen sind.

Es werde geschrieben:

$$(1) \int x_1^2 dm = \kappa^2 m; \quad \int y_1^2 dm = \lambda^2 m; \quad \int z_1^2 dm = \mu^2 m;$$

wo  $m$  die Masse des Molecüls bedeutet. Ferner bezeichnen wir die verschiedenen Grössen mit den nämlichen Buchstaben, welche in der genannten Abhandlung von Warburg vorkommen. Wir setzen voraus, dass die Schwerpunkte der Molecüle eines Cylinders die Verschiebungen erfahren, die beim St. Venant'schen Problem gefunden werden.<sup>2)</sup> Von dem im Körper festen Coordinatensystem sei die  $z$ -Axe die Schwerpunktslinie des Cylinders, die  $x$ - und  $y$ -Axen seien die Hauptaxen der festgelegten Endfläche. Zum Coordinatenübergang habe man die Gleichungen:

$$(2) \quad \begin{cases} x = x_0 + ax_1 + by_1 + cz_1 \\ y = y_0 + a_1x_1 + b_1y_1 + c_1z_1 \\ z = z_0 + a_2x_1 + b_2y_1 + c_2z_1 \end{cases}$$

Indem  $u_y + v_x = 0$  ist, verschwinden die Spannungen  $\mathfrak{X}_y = \mathfrak{Y}_x$ , wie aus den Gleichungen (4) und (11) in der Abhandlung des Hrn. Warburg folgt;  $\mathfrak{X}_x$  und  $\mathfrak{Y}_y$  aber verschwinden nicht, es müssen daher auf die Mantelfläche Kräfte wirken, wenn die Deformation bestehen bleiben soll, was auch in der citirten Abhandlung mitgetheilt ist.

Will man die Spannungen berechnen, so müssen in jedem

1) Chwolson, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 53. 1876.

2) Siehe z. B. Clebsch, Theorie der Elasticität fester Körper p. 85. 1862.

Punkte des Körpers die Richtungen der Axen des Elasticitätsellipsoids bekannt sein. Das Ellipsoid reducirt sich hier auf eine Ellipse. Die Normale der Ebene dieser Ellipse ist senkrecht auf die  $z$ -Axe; der Winkel, welcher dieselbe mit der  $x$ -Axe bildet, wird bestimmt durch die Gleichung:

$$(3) \quad \operatorname{tg} p = -\frac{X_z}{Y_z}.$$

Die Hauptspannungen wollen wir mit  $T_1$  und  $T_2$  bezeichnen; dieselben liegen in der Ebene der Ellipse und nehmen die Werthe an:

$$(4) \quad T_1 = \frac{Z_z}{2} + \sqrt{X_z^2 + Y_z^2 + \frac{Z_z^2}{4}}, \quad T_2 = \frac{Z_z}{2} - \sqrt{X_z^2 + Y_z^2 + \frac{Z_z^2}{4}}.$$

Die Cosinus der Winkel zwischen den Richtungen der Hauptspannungen und der Coordinatenaxen sind durch die Formeln gegeben:

$$(5) \quad \begin{cases} \cos p' = \frac{X_z}{\sqrt{X_z^2 + Y_z^2 + T^2}}, & \cos q' = \frac{Y_z}{\sqrt{X_z^2 + Y_z^2 + T^2}}, \\ \cos r' = \frac{T}{\sqrt{X_z^2 + Y_z^2 + T^2}}, \end{cases}$$

wenn man darin  $T_1$  und  $T_2$  nacheinander an Stelle von  $T$  setzt.<sup>1)</sup>

Wir nehmen zuerst an, dass:

$$(6) \quad u = -Fax + \beta_0 yz, \quad v = -Fay - \beta_0 xz, \quad w = \alpha z,$$

wo statt der Buchstaben  $\mu$ ,  $a$  und  $b_0$  im citirten Werke von Clebsch,  $F$ ,  $\alpha$  und  $\beta_0$  geschrieben ist. Diese Gleichungen werden erhalten, wenn der Querschnitt ein Kreis ist, und die Constanten, welche sich auf die Biegung beziehen, verschwinden. Man findet demnach:

$$(7) \quad X_x = Y_y = 0; \quad Z_z = E\alpha; \quad X_z = \frac{E\beta_0}{2(1+F)}y; \quad Y_z = -\frac{E\beta_0}{2(1+F)}x.$$

$E$  ist der Elasticitätsmodul.

Aus (3) folgt:  $\operatorname{tg} p = \frac{y}{x}.$

Setzt man voraus:  $x^2 > \lambda^2 > \mu^2,$

so wird  $b_2 = 0$ , wenn die Molecüle in der stabilen Gleichgewichtslage gedreht sind, indem die  $y_1$ -Axe jedes Theilchens senkrecht auf die Cylinderaxe gerichtet ist. Ferner wird  $y/r = b_1$  und  $x/r = b$ , wenn  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  gesetzt ist.

1) Clebsch, l. c. p. 130.



Die Druckcomponenten, welche von den Richtungen der Molecüle bedingt sind, werden daher:

$$(8) \quad \begin{cases} \mathfrak{Z}_z = -nN_0 + nf^2(x^2a_2^2 + \mu^2c_2^2), \\ \mathfrak{X}_z = nf^2(x^2aa_2 + \mu^2cc_2), \\ \mathfrak{Y}_z = nf^2(x^2a_1a_2 + \mu^2c_1c_2), \end{cases}$$

wo  $N_0$  und  $f^2$  constante Grössen sind, und  $n$  die Zahl der Molecüle in der Raumeinheit bedeutet. Aus den Druckcomponenten  $\mathfrak{X}_z$  und  $\mathfrak{Y}_z$  ergibt sich bekanntlich in der freien Endfläche des Cylinders ein Drehungsmoment:

$$(9) \quad M_z = \frac{E\beta_0}{4(1+F)} \pi R^4,$$

wenn  $R$  den Radius des Querschnitts vorstellt. Die Componenten  $\mathfrak{X}_z$  und  $\mathfrak{Y}_z$  ergeben das Moment:

$$M'_z = \int (\mathfrak{X}_zy - \mathfrak{Y}_zx) dq = f^2 n x^2 \int \{ a_2 r (ab_1 - a_1 b) \} dq \\ + f^2 n \mu^2 \int \{ c_2 r (cb_1 - c_1 b) \} dq.$$

Es ist  $dq$  das Flächenelement, und da  $ab_1 - a_1 b = c_2$  und  $cb_1 - c_1 b = -a_2$  ist, so findet man:

$$(10) \quad M'_z = f^2 n (x^2 - \mu^2) \int a_2 c_2 r dq.$$

In der stabilen Gleichgewichtslage der Molecüle sind die Cosinus  $a_2$  und  $c_2$  aus den Gleichungen (5) zu berechnen; daher ist:

$$a_2 c_2 = \frac{T_1 T_2}{V(X_z^2 + Y_z^2 + T_1^2)(X_z^2 + Y_z^2 + T_2^2)},$$

oder, wenn die Werthe von  $T_1$  und  $T_2$  aus (4) eingeführt werden:

$$a_2 c_2 = - \sqrt{\frac{X_z^2 + Y_z^2}{4(X_z^2 + Y_z^2) + Z_z^2}},$$

Substituirt man jetzt  $X_z$  und  $Y_z$  aus (7), so findet die Gleichung statt:

$$(11) \quad M'_z = - \frac{f^2 n (x^2 - \mu^2) \beta_0}{2(1+F)} \int \left\{ \sqrt{\frac{1}{\frac{\beta_0^2}{(1+F)^2} r^2 + \alpha^2}} \right\} r^2 dq.$$

Die Integration ist leicht auszuführen, aber aus der Formel (11) ersieht man sofort, dass  $M'_z$  ein Maximum ist, wenn die Torsion nicht von einer Verschiebung nach der Cylinderaxe begleitet ist, also wenn  $\alpha$  verschwindet. Auch ist ersichtlich, dass das Zeichen von  $\alpha$  auf die Grösse des Moments ohne Einfluss ist.



Es hat sich bei den Versuchen von Hrn. Braun<sup>1)</sup> herausgestellt, dass eine schon bestehende Torsionsnachwirkung durch eine elastische Verschiebung nach der Cylinderaxe stets verkleinert wird, mag dieselbe eine Verlängerung oder Verkürzung sein. Diese Beobachtung wird durch die Theorie vollkommen erklärt, wenn man annimmt, dass die Torsion und die Längsspannung nicht gleichzeitig, sondern kurz nacheinander eintreten, was nach der Theorie für die Gleichgewichtslage der Molecüle gleichgültig ist.

Der Beobachtung jedoch des Hrn. Braun, dass eine Längsverschiebung, die gleichzeitig mit der Torsion stattfindet, eine Vergrößerung der Torsionsnachwirkung hervorbringt, widerspricht die mitgetheilte Theorie. Es wurde indess vorausgesetzt, die Molecüle könnten sich ohne Widerstand um ihre Schwerpunkte drehen. Ein solcher Widerstand gegen Verdrehungen ist aber aus vielen Erscheinungen abzuleiten; alle Einflüsse, durch welche die Molecüle beweglicher werden, verringern diesen Widerstand, und nach Hrn. G. Wiedemann ist die Beobachtung des Hrn. Braun eine Folge dieser sog. „Erschütterungswirkungen“.<sup>2)</sup>

Betrachten wir jetzt die Biegung in der  $xz$ -Ebene und setzen demnach:

$$(12) \quad \begin{cases} X_z = \frac{E\beta_1}{2(1+F)} \left[ -\frac{Fx^2 - (2-F)y^2}{2} + \frac{\partial P}{\partial x} \right] \\ Y_z = \frac{E\beta_1}{2(1+F)} \left[ -(F+2)xy + \frac{\partial P}{\partial y} \right] \\ Z_z = Ex(\alpha_1 + \beta_1 z); \end{cases}$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind willkürliche Constanten,  $P$  ist eine Function, welche von der Querschnittsform bedingt ist. Der Querschnitt habe eine Gestalt, welche gegen die Hauptaxen symmetrisch ist; demgemäss ist  $P$  eine ungerade Function für  $x$  und eine gerade Function für  $y$ . Es wird daher  $X_z$  gerade für  $x$  und  $y$ ,  $Y_z$  ungerade für beide. Die Gleichungen (8) gelten auch hier. Die Kraft und das Drehungsmoment, die auf die freie Endfläche des Cylinders angreifen müssen, um die Deformation bestehen bleiben zu lassen, können daraus berechnet werden. Aus den Formeln (5) folgt, dass wenn die Molecüle in die Gleichgewichtslage versetzt sind,  $a$  und  $c$ ,  $a_2$  und  $c_2$  gerade Functionen für  $y$ , dagegen  $\alpha_1$  und  $\epsilon_1$  ungerade für  $y$  sind. Hieraus findet man, wenn die Componenten der auf der freien Endfläche wirkenden Kraft  $X$ ,

1) Braun, Pogg. Ann. 159. p. 374. 1876.

2) G. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 509. 1879.

$Y$ ,  $Z$  genannt werden, dass  $Y = \int \mathfrak{Y}_z dq = 0$  ist. Dagegen können  $X = \int \mathfrak{X}_z dq$  und  $Z = \int \mathfrak{Z}_z dq$  nicht verschwinden. Es seien ferner  $M'_x$ ,  $M'_y$  und  $M'_z$  die Componenten des Drehungsmomentes. Dann ist:

$$M'_x = \int (\mathfrak{Y}_z l - \mathfrak{Z}_z y) dq = 0.$$

Es bezeichnet  $l$  die Länge des Cylinders. Das Integral verschwindet, denn  $\mathfrak{Y}_z l$  und  $\mathfrak{Z}_z y$  sind ungerade für  $y$ .

$$M'_y = \int (\mathfrak{Z}_z x - \mathfrak{X}_z l) dq \text{ verschwindet nicht.}$$

$$M'_z = \int (\mathfrak{X}_z y - \mathfrak{Y}_z x) dq = 0.$$

Diese Untersuchung lehrt, dass eine Biegung in einer Hauptebene keine Biegungsnachwirkung in der anderen Hauptebene hervorbringt, ein Resultat, dass auch Hr. Braun bei seinen Experimenten erhalten hat. Die Biegung hat ebensowenig eine Torsionsnachwirkung im Gefolge, wohl aber eine Nachwirkung nach der Axe des Cylinders. Dass eine Nachwirkung in einer Hauptebene durch eine Nachwirkung in der anderen Hauptebene geändert werden muss, ist aus den obigen Formeln leicht zu übersehen.

Werden die Querdimensionen des Cylinders als unendlich klein gegen ihre Länge betrachtet, so kann man in (12)  $X_z$  und  $Y_z$  gegen  $Z_z$  verschwinden lassen. Bei der Combination der Torsionsverschiebung, welche in den Gleichungen (6) defnirt wurde, und einer Biegung, findet man demnach die Gleichung (10) wieder. Allerdings ist dieselbe hier nicht so leicht wie dort zu integriren. In jedem Punkte ist jedoch  $a_2 c_2$  dem absoluten Werthe nach ein Maximum, wenn diese Cosinus einander entgegengesetzt gleich werden, also bei der reinen Torsion. Die Torsionsnachwirkung wird daher auch durch die Biegung verringert, ein mit den Versuchen des Hrn. Braun übereinstimmendes Resultat.

Wir wollen jetzt den Einfluss einer zurückführenden Kraft bei der Dehnung und der Torsion untersuchen. Ist  $p$  die Ablenkung der  $x_1$ -Axe eines Molecüls aus der ursprünglichen Richtung, so kann das Drehungsmoment, das die Axe in die alte Lage zurückzudrängen bestrebt ist, gleich  $Q \sin p$  gesetzt werden. Wir nehmen an, es sei  $Q$  während der Bewegung constant, was bei unendlich kleinen Ablenkungen nahezu richtig sein soll.

Lässt man in einem Punkte des Cylinders das Coordinatensystem  $(x, y, z)$  mit den Hauptaxen des Elasticitätsellipsoids zusammenfallen, so leitet man aus der schon mehrmals citirten Abhandlung Warburgs (p. 237) leicht nach-



stehende Componenten des Drehungsmomentes nach den  $x_1$ ,  $y_1$  und  $z_1$  des betreffenden Molecüles ab:

$$(13) \quad \begin{cases} K_1 = 2f^2(\mu^2 - \lambda^2)(bcu_x + b_1c_1v_y + b_2c_2w_z) \\ K_2 = 2f^2(\kappa^2 - \mu^2)(acu_x + a_1c_1v_y + a_2c_2w_z) \\ K_3 = 2f^2(\lambda^2 - \kappa^2)(abu_x + a_1b_1v_y + a_2b_2w_z) \end{cases}$$

Wir setzen noch voraus, dass zwei Trägheitsmomente der Molecüle einander gleich seien, z. B.  $\lambda^2 = \mu^2$ . Zuerst betrachten wir eine Längsverschiebung nach der Axe des Cylinders; demgemäss schreiben wir:

$$u_x = -F\alpha, \quad v_y = -F\alpha, \quad w_z = \alpha.$$

Hiernach ergibt sich für das Drehungsmoment, das wir durch  $K$  bezeichnen, der Ausdruck:

$$K = 2f^2(\kappa^2 - \lambda^2)\alpha(1 + F)a_2\sqrt{1 - a_2^2},$$

oder auch, indem  $a_2$  der Cosinus des Winkels  $\varphi$  ist, den die  $x_1$ -Axe des Molecüls mit der  $z$ -Axe bildet:

$$K = f^2\alpha(\kappa^2 - \lambda^2)(1 + F)\sin 2\varphi.$$

Setzt man noch den Coëfficienten von  $\sin 2\varphi = A$ , so findet in der Gleichgewichtslage die Gleichung statt:

$$(14) \quad A \sin 2\varphi = Q \sin p.$$

Es sei  $\varphi_1$  die Grösse des Winkels  $\varphi$  in der natürlichen Lage des Molecüls, dann ergibt sich:

$$A \sin 2\varphi = Q \sin(\varphi_1 - \varphi). \quad \text{Hieraus:}$$

$$\cos \varphi_1 = -\frac{2A}{Q} \sin^2 \varphi \cos \varphi + \cos \varphi \sqrt{1 - \frac{4A^2}{Q^2} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}.$$

Wir wollen die Beschränkung machen, dass  $A/Q$  eine sehr kleine Grösse ist, deren höhere Potenzen vernachlässigt werden können. Dann ist:

$$(15) \quad \cos \varphi_1 = -\frac{2A}{Q} \sin^2 \varphi \cos \varphi + \cos \varphi.$$

Alle Molecüle, deren  $x_1$ -Axen ursprünglich zwischen den Winkeln  $\varphi_1$  und  $\varphi_1 + d\varphi_1$  mit der  $z$ -Axe enthalten sind, bilden nach der Deformation mit dieser Axe Winkel, welche zwischen  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  liegen. Die Zahl dieser Molecüle ist:  $n/2 \cdot \sin \varphi_1 d\varphi_1$  oder  $-n/2 \cdot d(\cos \varphi_1)$ .

Daraus, und aus den Gleichungen (8), geht hervor, dass die Druckcomponenten nach der  $z$ -Axe, welche von der Richtung der Molecüle abhängig ist, den Werth erhält:

$$\mathfrak{B}_z = -nN_0 - \frac{f^2}{2} n \int_1^{-1} \{(\kappa^2 - \lambda^2) \cos^2 \varphi + \lambda^2\} d \cos \varphi_1.$$



Substituirt man den Werth von  $d \cos \varphi_1$ , der aus (15) zu ermitteln ist, und integrirt man, so ergibt sich:

$$(16) \quad \mathfrak{Z}_z = -nN_0 + \frac{1}{3}f^2n(x^2 + 2\lambda^2) + \frac{8}{15}f^2n(x^2 - \lambda^2)\frac{A}{Q}.$$

In der natürlichen Lage der Molecüle ist:

$$\mathfrak{Z}_z^0 = -nN_0 + \frac{1}{3}f^2n(x^2 + 2\lambda^2)$$

Es muss also, wenn die Molecüle aus der natürlichen in die stabile Gleichgewichtslage übergehen, die Zugkraft  $Z_z$  nachlassen, und die ganze Aenderung dieser Kraft ist:

$$(17) \quad \mathfrak{Z}_z - \mathfrak{Z}_z^0 = \frac{8}{15}f^2n(x^2 - \lambda^2)\frac{A}{Q} = \frac{8}{15}f^4(x^2 - \lambda^2)^2n\frac{Z_z(1+F)}{EQ}.$$

Betrachten wir noch die Torsion des Cylinders. Die Hauptspannungen  $T_1$  und  $T_2$  werden einander gleich mit dem entgegengesetzten Zeichen. Berücksichtigt man die Gleichungen (7) und (4) so findet man:

$$T_1 = \frac{E\beta_0}{2(1+F)}r, \quad T_2 = -\frac{E\beta_0}{2(1+F)}r,$$

Lässt man die  $x$ - und  $z$ -Axen mit den Richtungen dieser Spannungen zusammenfallen, so erhält man:

$$u_x = \frac{1}{2}\beta_0r, \quad w_z = -\frac{1}{2}\beta_0r, \quad v_y = 0.$$

Die Componenten des Drehungsmomentes nach den  $y_1$ - und  $z_1$ -Axen eines Molecüls werden demnach:

$$K_2 = f^2(x^2 - \lambda^2)\beta_0r(ac - a_2c_2) \\ K_3 = f^2(\lambda^2 - x^2)\beta_0r(ab - a_2b_2).$$

Daraus ergibt sich ein Drehungsmoment in der Ebene, die durch die  $x_1$ - und  $x$ -Axe gelegt werden kann:

$$K'_2 = \frac{1}{2}f^2(x^2 - \lambda^2)\beta_0r \sin 2(x_1 x) = B \sin 2(x_1 x).$$

Man findet ebenfalls ein Moment in der  $(x_1 z)$  Ebene:

$$K'_3 = \frac{1}{2}f^2(\lambda^2 - x^2)\beta_0r \sin 2(x_1 z) = -B \sin 2(x_1 z).$$

Die  $x_1$ -Axe bewegt sich in diesen beiden Ebenen zugleich. In der Gleichgewichtslage des Molecüls finden offenbar die Bedingungsgleichungen statt:

$$B \sin 2(x_1 x) = Q \sin p_1 \quad \text{und} \quad -B \sin 2(x_1 z) = Q \sin p_2,$$

wo  $p_1$  und  $p_2$  die Ablenkungen aus der natürlichen Lage in den betreffenden Ebenen bezeichnen.

Aus diesen Gleichungen können wieder die Druckcomponenten wie oben aus (14) abgeleitet werden. Es ist daher:

$$\mathfrak{X}_x = -nN_0 + \frac{1}{3}f^2n(x^2 + 2\lambda^2) + \frac{8}{15}nf^2(x^2 - \lambda^2)\frac{B}{Q}, \quad \text{und:}$$

$$\mathfrak{Z}_z = -nN_0 + \frac{1}{3}f^2n(x^2 + 2\lambda^2) - \frac{8}{15}nf^2(x^2 - \lambda^2)\frac{B}{Q}.$$

Die Druckcomponente senkrecht auf den Radiusvector des betrachteten Punktes erhält den Werth:

$$(\mathfrak{X}_x - \mathfrak{Z}_z) \cos 45^\circ = \frac{4}{15} n f^3 (\kappa^2 - \lambda^2)^2 \frac{\beta_0 r}{Q} \sqrt{2}.$$

Mithin ist das im freien Querschnitt von der Richtung der Molecüle abhängige Drehungsmoment:

$$M_z' = -\frac{4}{15} n f^4 (\kappa^2 - \lambda^2)^2 \frac{\beta_0}{Q} \sqrt{2} \int r^2 dq,$$

oder, wenn die Integration ausgeführt wird, und man  $\beta_0$  aus der Gleichung (9) substituirt:

$$(18) \quad M_z' = -\frac{8}{15} n f^4 (\kappa^2 - \lambda^2)^2 (1 + F) \frac{M_z}{EQ} \sqrt{2}.$$

Die Grösse  $(\mathfrak{Z}_z - \mathfrak{Z}_z^0)/Z_z$  in der Gleichung (17) ist kleiner als  $M_z'/M_z$  in (18); daraus kann gefolgert werden, dass unter denselben Umständen die Intensität der Nachwirkung bei der Torsion grösser ist, als bei der Dehnung, ein Ergebniss, dass durch die Versuche des Hrn. F. Kohlrausch mit derselben Sorte Kautschuk bestätigt wird.<sup>1)</sup>

Was endlich den Widerstand betrifft, den die Molecüle bei einer Drehung erfahren, so kann derselbe, wie Hr. G. Wiedemann hervorgehoben hat, annähernd durch die bildliche Vorstellung dargestellt werden, die Molecüle seien in einer zähen Masse eingebettet, die sie bei der Einwirkung geringer Kräfte in ihrer Lage festhielt.<sup>2)</sup> Wie man sich diesen Widerstand auch vorstellen möge, so wird derselbe immerhin den Erfolg haben müssen, dass ein Drehungsmoment nur Bewegung hervorbringen kann, wenn dasselbe eine gewisse Grenze überschreitet. Nennt man das Drehungsmoment bei dieser Grenze  $Q_1$ , so geht in dem Gleichgewichtszustand die Gl. (14) über in:

$$(19) \quad A \sin 2\varphi = Q \sin p + Q_1.$$

Wirken die Zugkräfte nicht mehr, so versucht das Drehungsmoment  $Q \sin p$  das Molecül zurückzudrehen; es kann indess nur Bewegung hervorbringen, wenn es grösser ist als  $Q_1$ . Ist jedoch  $Q \sin p < Q_1$ , so ist die Ablenkung der Axe des Molecüls aus der natürlichen Lage permanent. Es sei  $\psi$  der grösste Winkel, den die Axe noch mit der ursprünglichen Richtung bilden kann, ohne zurückbewegt zu werden; daher ist  $\sin \psi = Q_1/Q$ , und aus (19) folgt dann:  $A \sin 2\varphi = 2Q_1$ .

Wenn die Deformation einen solchen kleinen Werth hat, dass  $A$  zwischen  $Q_1$  und  $2Q_1$  enthalten ist, so kann demnach kein einziges Molecül den Grenzwinkel erreichen. Die ganze

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 358. 1876.

2) Wiedemann, Pogg. Ann. 106. p. 190. 1859.



Ablenkung ist dann permanent. Ist aber  $A > 2Q_1$ , so gibt es eine Zahl von Moleculen, welche den Grenzwinkel überschreiten, und welche nach Hebung der Zugkräfte die permanente Ablenkung  $\psi$  behalten. Eine ähnliche Betrachtung hat Hr. Chwolson über den permanenten Magnetismus im Stahle angestellt.<sup>1)</sup>

Die Spannungsänderung bei der Dehnung kann hiernach aus (19) abgeleitet werden.

Werden die zweiten und höheren Potenzen der Grössen  $A/Q$  und  $Q_1/Q$  vernachlässigt, so ist:

$$\cos \varphi_1 = -\frac{2A}{Q} \sin^3 \varphi \cos \varphi + \frac{Q_1}{Q} \sin \varphi + \cos \varphi,$$

für alle Werthe von  $\varphi_1$ , die zwischen  $\delta$  und  $90 - \delta$  und auch zwischen  $90 + \delta$  und  $180 - \delta$  enthalten sind, wenn  $\delta$  bestimmt wird aus der Gleichung:  $A \sin 2\delta = Q_1$ . Dagegen ist für alle anderen Werthe:  $\cos \varphi_1 = \cos \varphi$ .

Es ergibt sich daraus:

$$\mathcal{B}_z = -nN_0 + \frac{1}{2}f^2n(x^2 + 2\lambda^2) + f^2n \int_{\delta}^{90-\delta} (x^2 - \lambda^2) \cos^2 \varphi \sin \varphi_1 d\varphi_1.$$

Also:

$$-\mathcal{B}_z^0 = -f^2n(x^2 - \lambda^2) \int_{\delta}^{90-\delta} \cos^2 \varphi \left( -\frac{4A}{Q} \sin \varphi \cos^2 \varphi + \frac{2A}{Q} \sin^3 \varphi + \frac{Q_1}{Q} \cos \varphi \right) d\varphi.$$

Setzt man  $A = 1,1 Q_1$ , so ist  $\delta = 32^\circ 41'$  und:

$$\mathcal{B}_z - \mathcal{B}_z^0 = 0,039 f^2 n (x^2 - \lambda^2) \frac{Q_1}{Q}$$

für $A = 1,2 Q_1$	„	= 0,103	„	„	„
„ $A = 1,3 Q_1$	„	= 0,183	„	„	„
„ $A = 1,4 Q_1$	„	= 0,269	„	„	„
„ $A = 1,5 Q_1$	„	= 0,359	„	„	„
„ $A = 2 Q_1$	„	= 0,848	„	„	„

Man sieht hieraus, dass mit der Grösse der Dehnung die Werthe von  $\mathcal{B}_z - \mathcal{B}_z^0$ , welche ein Maass sind für die permanente Ablenkung der Moleculen, schnell wachsen.

Falls der Widerstand, also  $Q_1$ , durch die Erschütterungswirkung kleiner wird, so kann dabei die permanente Ablenkung anfänglich wachsen. Es werde z. B. der Körper wiederholt durch die nämliche Kraft gedehnt, und es sei das erste mal  $A = 1,2 Q_1$ , so findet man für die permanente Spannungsänderung:  $0,086 f^2 n (x^2 - \lambda^2) A/Q$ ; ein anderes mal habe  $Q_1$  einen geringeren Werth angenommen, wodurch  $A = 2 Q_1$  geworden ist; dann wird die Aenderung:  $0,424 f^2 n (x^2 - \lambda^2) A/Q$ .

1) Chwolson, Pogg. Ann. Ergzbd. 7. p. 872. 1876.



Die permanente Ablenkung der Molecüle nähert sich dabei einem gewissen Grenzwerthe. Dasselbe muss bei der Torsion stattfinden, und es ist von Hrn. G. Wiedemann beobachtet worden. Ein Draht wurde durch aufsteigende Gewichte tordirt; das erste mal erhielt man durch das Gewicht 140 eine permanente Torsion von 245 Theilen einer Scala; nachdem der Draht noch sechzehnmal durch das Gewicht 140 tordirt war, blieb die permanente Torsion stets 372.<sup>1)</sup> Es muss indess beachtet werden, dass wahrscheinlich diese permanente Torsion nur theilweise der Richtungsänderung der Molecüle zuzuschreiben ist. Betrachten wir die citirten Versuche mit einem Messingdrahte genauer; stets wurde die augenblicklich eintretende temporäre Torsion und die endliche temporäre Torsion beobachtet, welche nach langer Zeit eintraf. Die erstere wurde in Theilen der Scala mit  $T$ , die zweite mit  $T_1$  bezeichnet. Ich entnehme der genannten Abhandlung folgende Tabelle:

Gewichte:	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
$T_1 - T$ :	0	0	0	0	1	1	2,5	4	13	13	33	95

Ebenso wurde beim Heben der Gewichte die zuerst eintretende Torsion  $P$  und die endliche permanente Torsion  $P_1$  gemessen. Es wurde gefunden:

Gewichte:	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
$P - P_1$ :	0	0	0	0	0	0	0	0	0,7	1,5	2,8	8

Die Grössen  $T_1 - T$  und  $P - P_1$  wurden durch elastische Nachwirkung, daher durch die Drehung der Molecüle hervorgebracht.

Nach der Angabe des Hrn. Wiedemann waren  $T$  und  $P$  nicht genau festzustellen, wie auch aus der Reihenfolge der Zahlen für  $T_1 - T$  wohl merkbar ist. Es ist jedoch ersichtlich, dass diese Zahlen mit den tordirenden Gewichten schnell wachsen und besonders, dass die Werthe von  $T_1 - T$  viel grösser sind, als die Werthe von  $P - P_1$ . Indem nach der Hebung der Kraft 110 kaum eine Zurückdrehung beobachtet wurde, war die Nachwirkung während der Torsion durch das Gewicht 70 schon wahrzunehmen. Hier war demnach die ganze Ablenkung nahezu permanent; nur nach der Einwirkung grösserer Kräfte bewegten sich die Molecüle theilweise der alten Lage wieder zu, was auch aus der Theorie abgeleitet wurde.

Arnheim, October 1882.

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 490. 1879.

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND XVII.

**I. Absolute Messungen mittels bifilarer Aufhängung, insbesondere zwei Methoden zur Bestimmung der erdmagnetischen Horizontalintensität ohne Zeitmessung; von F. Kohtrausch.**

(Der k. Ges. der Wiss. zu Göttingen im Auszuge mitgetheilt am 4. Juni 1881 und am 4. März 1882.)

(Hierzu Taf. V Fig. 1—4a.)

**1. Kritisches.**

Dass die von Harris<sup>1)</sup> vorgeschlagene Aufhängung eines Körpers an zwei Fäden durch die leicht übersichtlichen Verhältnisse dieser Anordnung ein ausgezeichnet einfaches Hilfsmittel für die einfache Messung eines Drehungsmomentes bietet, ist bekannt. Trotzdem hat die Bifilarsuspension für absolute Messungen sehr wenig Anwendung gefunden. Denn die Beobachter, insbesondere diejenigen, welche sich mit dem Erdmagnetismus beschäftigten, waren der Ansicht, dass die Constanten der bifilaren Aufhängung für genaue Messungen nicht hinreichend scharf ermittelt werden können.<sup>2)</sup>

1) Snow Harris, Phil. Trans. Jahrgang 1836, p. 417.

2) Stähelin in seiner umfangreichen Schrift, die Messung von Kräften mittelst der Bifilarsuspension, Basel 1852, p. 136, sagt: Die äusserst geringen Abstände lassen sich nicht ohne grosse Schwierigkeit so messen, dass die begangenen Fehler nicht erhebliche Bruchtheile derselben ausmachen. Es muss daher statt des directen Weges der Messung ein indirecter eingeschlagen werden . . . .

Lamont, Handb. d. Magnetismus, 1867, p. 349: Man hat deshalb von der Bifilarsuspension grossen Nutzen erwartet; die wirkliche Anwendung ist aber bisher insbesondere dadurch wesentlich beschränkt worden, dass keine hinreichend biegsamen Fäden zu finden sind. — Maxwell, Treatise on Electr. and Magn. 1873. 2. p. 102: and is not so accurate for absolute measurements. — Auch W. Weber bei Gelegenheit der



Dies muss allerdings zugegeben werden für eine Aufhängung, bei welcher die Fadenabstände nicht sehr gross sind gegen die Fadendicke, sowie z. B. bei dem Gauss'schen Bifilarmagnetometer<sup>1)</sup>, welches von dem transversal gestellten Magnet eine grosse Empfindlichkeit gegenüber den erdmagnetischen Variationen, mindestens doch von einem Scalentheile auf eine Aenderung um  $\frac{1}{1000}$  beansprucht.

Nun aber halten die absoluten Messungen bis jetzt keineswegs einen Vergleich mit dieser Empfindlichkeit des Bifilarvariometers aus. Unterwerfen wir z. B. die erdmagnetische Intensitätsbestimmung einer Kritik, so ist, wie ich glaube, noch von keiner ausgeführten Messung dieser Grösse der bindende Nachweis geliefert worden, dass ihre Genauigkeit  $\frac{1}{1000}$  erreicht hat. Und dazu müssen bei Beobachtungen, welche nach dem Zusammenwirken der vielen hier geforderten Einzelmessungen eine Fehlergrenze von  $\frac{1}{1000}$  mindestens wahrscheinlich machen, die äussersten Hilfsmittel mit grosser Sorgfalt vereinigt werden.

Wer z. B. mit der Messung eines Trägheitsmoments sich selbst beschäftigt oder die Literatur über diesen Gegenstand kritisch betrachtet, findet trotz aller Sorgfalt und bei den geübtesten Beobachtern unerklärliche, aber unleugbare Unsicherheiten dieser Grösse allein schon bis zu dem obigen Betrag.<sup>2)</sup> Die Schwankungen der Temperatur und der Inten-

ersten Anwendung der Bifilarsuspension zur absoluten Strommessung sagt: Die Directionskraft kann zwar aus der Länge der Aufhängungsdrähte, ihrem Abstände und aus dem von ihnen getragenen Gewichte (insofern nicht ihre eigene Elasticität etwa berücksichtigt werden muss) berechnet werden, doch findet man dieselben genauer durch die in der „Intensitas“ zur Bestimmung des Trägheitsmomentes vorgeschriebenen Versuche. Result. magn. Verein 1840. p. 93.

1) Wild hat eine sinnreiche Methode vorgeschlagen, die Empfindlichkeit des Bifilarmagnetometers zur absoluten Messung des Erdmagnetismus zu benutzen und dabei zugleich den Inductionscoefficienten der Magnete zu bestimmen. Ueber die Ausmittlung der bifilaren Directionskraft äussert Wild sich aber im Sinne der obigen Citate. Mélanges St. Pétersb. 1880 p. 174.

2) Vgl. z. B. Wild, Ann. de St. Pétersb. 1878, p. 54, welcher das Trägheitsmoment des in Paulowsk gebrauchten Schwingungsstabes zu  $7\,160\,220 \pm 5910$  angibt.



sität während der lange dauernden Beobachtungen, die Mitbewegung der Luft um Magnetstab und belastende Gewichte, die kleinen Schwankungen dieser Gewichte, die Schwierigkeit ihrer Abstandsmessung, oder, wenn zur Belastung ein Ring gebraucht wird, die nicht zu verbürgende vollkommene Homogenität der Substanz, endlich der Magnetismus oder Diamagnetismus der Belastung, lauter schwierig zu beurtheilende kleine Einflüsse, mögen genannt werden, um die Unsicherheit des Resultates zu erklären. Und um nur zu einem solchen Grad von Genauigkeit zu gelangen, ist ein höchst umständliches Verfahren nothwendig.

Ausser dem Trägheitsmoment aber verlangt die Gauss'sche Methode der Intensitätsbestimmung noch die Ermittlung des Inductionscoëfficienten für den Stab; der von Joule ausgedachte sinnreiche Kunstgriff, um durch die Wechselwirkung zweier Magnete die Induction auszuschliessen, bringt andere Verwickelungen mit sich.

Auch dass die beiden Theile der Messung, die Schwingungs- und die Ablenkungsbeobachtung, nicht gleichzeitig vorgenommen werden können, und dass deswegen die Bestimmung der Temperaturschwankungen und ihres Einflusses auf den Magnet sowie der Intensitätsvariationen verlangt wird, ist von den Beobachtern oft beklagt worden.

Ueber die von Wild vorgeschlagene Anwendung bifilar aufgehängener Magnete bei der Intensitätsbestimmung (vgl. die Note auf vor. S.) lässt sich vor deren praktischer Ausführung ein sicheres Urtheil nicht abgeben. Allerdings gewährt dieses Verfahren den Vorthail, dass nach derselben Methode auch der Inductions- und der Temperaturcoëfficient der Magnete bestimmt werden kann, und dass wenigstens bei der schliesslichen Messung Schwingungsbeobachtungen erspart bleiben. Die vorbereitenden Messungen aber dürften auch hier manchen schwierigen Punkt enthalten, und vielleicht gestaltet sich das Verfahren in der praktischen Ausführung instrumentell weniger einfach als das Gauss'sche.

Auch die auf W. Weber's Veranlassung vor zwölf Jahren<sup>1)</sup> von mir ausgeführte Ersetzung des Magnets durch

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1869, p. 36; Pogg. Ann. 138, p. 1. 1869.

einen electrischen Strom ist, obwohl sie bei der Gleichzeitigkeit der entscheidenden Messungen Temperatur- und Intensitätsvariationen von selbst unschädlich macht, in der damaligen Form mehr von theoretischem Interesse als praktischem Nutzen gewesen. Zunächst waren die Instrumente unbehülflich gross. Ausserdem aber lagen in den Messungen einige grössere Schwierigkeiten, unter denen die genaue Messung der Windungsfläche eines Solenoides und die Bestimmung von dessen Trägheitsmoment voranstehen. Auch die elastische Nachwirkung der dickdrähtigen Aufhängung des Solenoides verlangte besondere Hülfsmittel der Elimination.

Bei dieser Sachlage dürfte offenbar der Frage näher zu treten sein, ob man nicht die Schwierigkeiten einer genauen Ausmessung der bifilaren Aufhängung gegenüber den oben zusammengestellten Schwierigkeiten der gebräuchlichen Intensitätsbestimmung bisher überschätzt hat. Wenn nämlich dies der Fall sein sollte, so ergeben sich offenbar Messungsmethoden für die erdmagnetische Intensität, die an Einfachheit die sonstigen weit überragen. Selbst den Fall gesetzt, dass das Gauss'sche oder das Wild'sche oder das erwähnte galvanische Verfahren unter Anwendung der äussersten Hülfsmittel zu einem höheren Grade von Genauigkeit zu treiben sein sollte — was aber erst nachgewiesen werden müsste —, so würde doch die Einfachheit des neuen Verfahrens demselben eine berechtigte Stellung unter den erdmagnetischen Messungsmethoden sichern.

Die Bifilarmethode lässt sich in zwei Gestalten ausführen. In jedem Falle besteht das Verfahren darin, dass ein bifilar und transversal aufgehängter magnetischer Körper während seiner eigenen Ablenkung durch den Erdmagnet auf eine Bussole ablenkend einwirkt. Im einen Falle wird ein Stahlmagnet gebraucht (bifilarmagnetische Methode), im anderen ein in der Form des Weber'schen Bifilarmagnetometers aufgehängter Stromkreis (bifilargalvanische Methode).

Beide Methoden verlangen ausser der Abmessung der bifilaren Aufhängung nur die Messung der beiden Ablenkungswinkel und der Abstände der Bussole von dem Bifilarapparat. Eine Zeitmessung wird nirgends gefordert.



Ich glaube, dass besonders das bifilarmagnetische Verfahren sich durch seine grosse Einfachheit in den Instrumenten und durch das Fehlen jeder Schwierigkeit in der Ausführung empfiehlt.

Die Instrumente sind aus der Werkstätte von Hrn. Eugen Hartmann in Würzburg hervorgegangen.

2. Ueber die Gestalt eines elastischen ursprünglich verticalen Cylinders, der, oben eingeklemmt, unten durch ein Gewicht  $k$  gespannt und zugleich durch eine horizontale Kraft  $k'$  gebogen wird.

Um die Steifheit der Aufhängedrähte bei der bifilaren Directionskraft berücksichtigen zu können, möge der hier in Betracht kommende Fall eines gespannten und gebogenen elastischen Stabes vorausgeschickt werden.

Der Stab sei ursprünglich ein verticaler Cylinder, und es liege eine Hauptträgheitsaxe des Querschnitts in der Biegungsebene. Diese Ebene enthalte ein rechtwinkliges Coordinatensystem  $h, s$ ;  $h$  von dem oberen festen Ende der Stabaxe nach unten,  $s$  nach der Seite der Biegung gerechnet.

Wir vernachlässigen das Eigengewicht des Stabes und nehmen seine Biegung so klein an, dass wir die Krümmung der Stabaxe gleich dem zweiten Differentialquotienten  $d^2s/dh^2$  setzen können. An einem Querschnitt, dessen Axenpunkt die Coordinaten  $h$  und  $s$  hat (wir wollen  $h$  und  $s$  kurz die Coordinaten des Querschnitts nennen), wirkt alsdann ein elastisches Drehungsmoment, welches den Stab der Verticalen anzunähern strebt, gleich:

$$E\kappa \frac{d^2s}{dh^2},$$

wo  $E$  den Elasticitätsmodul,  $\kappa$  das Trägheitsmoment des Querschnitts, bezogen auf seine zur Biegungsebene senkrechte Mittellinie bedeutet.

Am untersten Querschnitt greife die verticale Kraft  $k$ , die horizontale  $k'$  an.  $h_1$  und  $s_1$  seien die Coordinaten des untersten Querschnitts.

Das von diesen Kräften an einem Querschnitt  $h, s$  ausgeübte Drehungsmoment nach der Verticalen zu ist:

$$k(s_1 - s) - k'(h_1 - h).$$



Nun werde aber noch angenommen, dass der unterste Querschnitt horizontal bleiben muss, d. h. das für  $h=h_1$ ,  $ds/dh=0$  sei. Diese Bedingung erfordert die Einführung noch eines Drehungsmomentes am untersten Querschnitt, dessen Grösse sich folgendermassen ergibt. Denkt man sich den Stab ganz frei, so sind für das Gleichgewicht der äusseren Kräfte offenbar am obersten Querschnitt zunächst noch die Kräfte  $-k$  und  $-k'$  anzubringen. Dann unterliegt der Stab aber noch dem Drehungsmoment der äusseren Kräfte, welches sich aus den beiden Kräftepaaren  $ks_1$  und  $-k'h_1$  zusammengesetzt. Diesem Moment muss durch ein gleiches entgegengesetztes Moment das Gleichgewicht gehalten werden, von welchem offenbar die eine Hälfte am obersten, die andere am untersten Querschnitt anzubringen ist, also je:

$$\frac{1}{2}(k'h_1 - ks_1).$$

Nun dürfen wir die Kräfte am obersten Querschnitt wieder durch die Festigkeit der Einklemmung ersetzt denken.

Das Gleichgewicht erfordert also für den Querschnitt  $h$ ,  $s$  die Bedingung:

$$0 = Ez \frac{d^2 s}{dh^2} + k(s_1 - s) - k'(h_1 - h) + \frac{1}{2}(k'h_1 - ks_1),$$

oder: 
$$0 = Ez \frac{d^2 s}{dh^2} - k\left(s - \frac{s_1}{2}\right) + k'\left(h - \frac{h_1}{2}\right).$$

Führt man neue Coordinaten  $x, y$  ein, welche von der Mitte zwischen dem oberen und dem unteren Endpunkt an gerechnet werden:

$$y = s - \frac{s_1}{2} = s - y_1, \quad x = h - \frac{h_1}{2} = h - x_1,$$

und setzt:

$$\frac{k}{Ez} = a^2, \quad \frac{k'}{Ez} = b^2,$$

so wird diese Gleichung:

$$0 = \frac{d^2 y}{dx^2} - a^2 y + b^2 x,$$

deren Integration in gewöhnlicher Weise ergibt:

$$y = \frac{b^2}{a^2} x + C e^{ax} + C' e^{-ax},$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{b^2}{a^2} + C a e^{ax} - C' a e^{-ax}.$$

Nun soll für  $x = \pm x_1$   $dy/dx = 0$  sein, woraus:

$$C' = -C = \frac{b^2}{a^3} \frac{1}{e^{ax_1} + e^{-ax_1}}, \quad \text{also:}$$

$$y = \frac{b^2}{a^2} \left( x - \frac{1}{a} \frac{e^{ax} - e^{-ax}}{e^{ax_1} + e^{-ax_1}} \right) = \frac{k'}{k} \left( x - \frac{1}{a} \frac{e^{ax} - e^{-ax}}{e^{ax_1} + e^{-ax_1}} \right)$$

$$\text{oder auch: } s - \frac{s_1}{2} = \frac{k'}{k} \left( h - \frac{h_1}{2} - \frac{1}{a} \frac{e^{a(h - \frac{h_1}{2})} - e^{-a(h - \frac{h_1}{2})}}{e^{a\frac{h_1}{2}} + e^{-a\frac{h_1}{2}}} \right).$$

Die Curve des Stabes zeigt sich, wie zu erwarten war, symmetrisch um ihren Mittelpunkt gestaltet, denn der Ausdruck  $y$  ändert, wenn man  $x$  durch  $-x$  ersetzt, nur sein Gesamtvorzeichen.

Ferner sieht man sofort, dass, wenn  $a$  oder  $x_1$  gross ist, d. h. wenn die Spannung gross, oder der Stab dünn oder lang ist, dass alsdann in der Nachbarschaft der Mitte:

$$y = \frac{k'}{k} x$$

wird, d. h. dass daselbst der Stab dieselbe gerade Richtung hat, wie wenn er ohne eigene Steifheit nur durch die Verticalspannung  $k$  und die Seitenkraft  $k'$  angegriffen würde.

Erst von den Punkten an, für welche  $e^{ax} - e^{-ax}$  gegen  $e^{ax_1} + e^{-ax_1}$  beträchtlich zu werden anfängt, tritt nach den Enden zu eine Krümmung des Stabes ein, und zwar an beiden Enden in gleicher Weise. Betrachten wir das positive Ende. Da wir für einen längeren Stab  $e^{-ax}$  und  $e^{-ax_1}$  gegen  $e^{ax}$  und  $e^{ax_1}$  vernachlässigen dürfen, so kann man statt dessen auch sagen, der Stab krümmt sich erst von da an, wo  $e^{a(x-x_1)}$  beträchtlich wird, und kann schreiben:

$$y = \frac{k'}{k} \left( x - \frac{1}{a} e^{a(x-x_1)} \right),$$

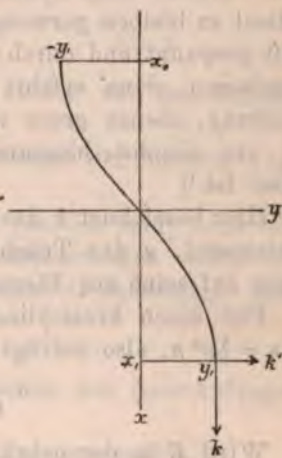


Fig. 1.

was für den Endpunkt  $x = x_1$  übergeht in:

$$y_1 = \frac{k'}{k} \left( x_1 - \frac{1}{a} \right).$$

Jeder Endpunkt ist also wegen der Steifheit gegen die Mitte um so viel weniger verschoben, als ohne Steifheit, wie einer Verkürzung der Stabhöhe um  $1/a = \sqrt{Ex/k}$  entspricht.

Man gelangt also zu einem für unsere Zwecke sehr einfachen Resultat:

Ein langer oder dünner Stab (Draht) mit dem oberen Ende vertical eingeklemmt, dessen unteres Ende ebenfalls vertical zu bleiben gezwungen ist, werde durch eine Verticalkraft gespannt und durch eine Seitenkraft am oberen Ende ausgebogen, dann erfährt er an letzterem Orte eine Verschiebung, ebenso gross wie ein nicht eingeklemmter oder wie ein absolut biegsamer Stab, welcher um  $2\sqrt{Ex/k}$  kürzer ist.<sup>1)</sup>

Hier bezeichnet  $k$  das spannende Gewicht,  $E$  den Elasticitätsmodul,  $x$  das Trägheitsmoment des Querschnitts bezogen auf seine zur Biegungsebene senkrechte Mittellinie.

Für einen kreiscylindrischen Stab vom Halbmesser  $\varrho$  ist  $x = \frac{1}{4}\varrho^4\pi$ , also beträgt die Correction der Länge:

$$\varrho^2 \sqrt{\frac{E\pi}{k}}.$$

Wird  $E$  in der gebräuchlichen Einheit  $\frac{\text{Kg-Gewicht}}{\text{qmm}}$ ,  $\varrho$  in mm;  $k$  in Kg-Gewichten eingesetzt, so erhält man die Correction in mm. Vgl. § 3 II.

### 3. Vollständige Theorie der bifilaren Aufhängung.

Da ich keine Zusammenstellung aller für uns nothwendigen Gesichtspunkte bei der Berechnung einer bifilaren Directions-kraft in der Literatur finde, so möge eine solche hier Platz finden.

I. Das Drehungsmoment der Schwere. — Wir werden freilich für unser Instrument den einfachsten und bekannten Fall langer, gleicher und gleich gespannter Fäden nehmen; trotzdem muss untersucht werden, welche Abwei-

1) Bei einem Stabe, dessen unteres Ende frei ist, fällt der Factor 2 weg.



chungen von diesen Verhältnissen, die ja praktisch nicht vollkommen zu erreichen sind, man noch zulassen darf.

Um eine vollständige Entwicklung des Schweremoments zu geben, folgen wir der von Maxwell gegebenen eleganten Entwicklung, lassen jedoch eine von Maxwell gemachte Beschränkung fallen.<sup>1)</sup>

Das Papier stelle eine horizontale Ebene war; in der Zeichnung bedeuten:

$\lambda$  und  $\lambda'$  die Projectionen der beiden Fäden, also

$e_1$  und  $e_2$  die Projectionen der oberen und der unteren Verbindungslinien ihrer Enden,

$\alpha$  den horizontalen Ablenkungswinkel der unteren Verbindungslinie aus der Ruhelage.

Nun müssen  $\lambda$  und  $\lambda'$  offenbar parallel sein, denn die horizontalen Componenten der Fadenspannungen sollen ein Kräftepaar geben. Diese horizontalen Componenten sind also ferner einander gleich.

Nennt man:

$h$  und  $h'$  die Verticalhöhen zwischen den Anknüpfungspunkten eines Fadens,

$p$  und  $p'$  die verticalen Spannungscomponenten, so sind die horizontalen Componenten gegeben durch die gleichen Ausdrücke:

$$p \frac{\lambda}{h} \text{ oder } p' \frac{\lambda'}{h'}.$$

Der Arm  $r$  des Kräftepaares wird gefunden aus der Dreiecksleichung:

$$\frac{r}{e_2} : \sin \alpha = e_1 : (\lambda + \lambda'), \quad r = \frac{e_1 e_2}{\lambda + \lambda'} \sin \alpha.$$

1) Maxwell, Treatise on Electricity 2. p. 107, setzt voraus, dass der verticale Abstand der beiden Anknüpfungspunkte eines Fadens für beide Fäden gleich gross ist. Diese Annahme ist eigentlich sogar unmöglich (ausser wenn beide Fäden gleich gespannt sind); denn durch die Ablenkung werden beide Höhen, selbst wenn sie vorher gleich waren, ungleich gross.

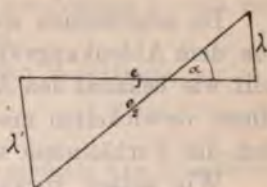


Fig. 2.

Hiernach findet man das bifilare Drehungsmoment der Schwere leicht

$$= \frac{e_1 e_2}{\frac{h}{p} + \frac{h'}{p'}} \sin \alpha.$$

Im allgemeinen sind die Grössen  $e_1 e_2 h h' p p'$  selbst noch von dem Ablenkungswinkel abhängig, sodass diese Abhängigkeit wie bekannt den Ausdruck für das Drehungsmoment zu einem verwickelten macht. Für unseren Fall jedoch lassen sich die Verhältnisse sehr vereinfachen.

Wir setzen voraus, das Bifilarinstrument sei wie gewöhnlich so eingerichtet, dass je die unteren sowohl wie die oberen Anknüpfungspunkte der Fäden nahezu in derselben Horizontalen liegen, und dass die Spannungen beider Fäden nur wenig verschieden seien, d. h. dass der Schwerpunkt des aufgehängenen Körpers nahe in der Mittellinie der Fäden liege. Es bedeute nun  $H$  die mittlere Verticalhöhe und  $P$  die Summe der Verticalspannungen beider Fäden. Setzt man:

$$h = H(1 + \epsilon) \quad p = \frac{P}{2}(1 + \delta)$$

$$h' = H(1 - \epsilon) \quad p' = \frac{P}{2}(1 - \delta),$$

so wird: 
$$\frac{h}{p} + \frac{h'}{p'} = \frac{4H}{P} \frac{1 - \delta^2}{1 - \delta^2},$$

also das Drehungsmoment der Schwere:

$$= P \frac{e_1 e_2}{4H} \frac{1 - \delta^2}{1 - \delta^2} \sin \alpha.$$

Beschränkt man sich auf kleine Ablenkungswinkel, und ist die Fadenlänge gross gegen den Fadenabstand, so kann man offenbar alle Grössen ausser  $\sin \alpha$  als constante behandeln. Wenn man jetzt:

$$P \frac{e_1 e_2}{4H} \frac{1 - \delta^2}{1 - \delta^2} = D_1$$

setzt, so wird das Schweremoment

$$= D_1 \sin \alpha.$$

Hält man, was keine Schwierigkeit bietet, die beiden Fadenspannungen so weit gleich, dass die Abweichung  $\delta$  höchstens 1 Proc. beträgt, so beeinflusst der Zähler  $1 - \delta^2$



den Factor  $D_1$  nur um  $\frac{1}{10000}$ , was im Resultate für die erdmagnetische Intensität nur  $\frac{1}{20000}$  des Ganzen gibt und praktisch vernachlässigt (oder auch in Rechnung gesetzt) werden kann. Der relative Unterschied  $\epsilon$  der Fadenlänge kann jedenfalls so klein gemacht werden, dass der Nenner  $1 - \delta\epsilon$  vollkommen gleich 1 gesetzt werden darf.

Dann hat man also den bekannten Ausdruck:

$$D_1 = P \frac{e_1 e_2}{4H}.$$

Meistens wird man für  $e_1$  und  $e_2$  einfach die Abstände der oberen und der unteren Befestigungspunkte der Fäden und, wenn beide nahe gleich sind, was sich am meisten empfiehlt, für  $H$  die mittlere Fadenlänge  $l$  nehmen dürfen.

Ebenso wird  $P$  merklich genau durch das Gewicht des aufgehängenen Körpers gegeben sein, vermehrt um das halbe Gewicht beider Fäden zusammengenommen.<sup>1)</sup> Letzteres leuchtet sofort ein, wenn man die Fäden als abgelenkte Stangen ansieht, deren Gewicht ja in ihrem Mittelpunkte concentrirt angenommen werden kann. Eine solche Stange drückt mit ihrem Endpunkte horizontal halb so stark, als wenn in letzterem das ganze Gewicht der Stange vereinigt wäre.

II. Biegeelasticität. Die Steifheit der Drähte äussert sich darin, dass in der Nachbarschaft der Anknüpfungspunkte die abgelenkten Drähte nicht geradlinig sind, da die ersten Drahtelemente ihre verticale Richtung beibehalten. Hierauf lässt sich die Betrachtung von § 2 anwenden, denn das Drehungsmoment, welches den Biflarkörper ablenkt, wirkt auf das untere Ende des gespannten Drahtes als eine seitliche Kraft. Die dadurch erfolgende Verschiebung des Drahtendes ist kleiner, als diejenige eines absolut biegsamen Fadens, und zwar um soviel kleiner, als ob der Draht verkürzt würde um (p. 744):

$$\varrho^2 \sqrt{\frac{2\pi E}{P}} \text{ oder auch: } \frac{\mu}{\sigma} \sqrt{\frac{2E}{\pi P}}.$$

1) Im „absoluten Maasssystem“ natürlich das Gewicht als Masse (Gramm u. s. w.) mal Schwerbeschleunigung einzusetzen.



Hier bedeutet  $\rho$ ,  $E$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  Halbmesser, Elasticitätsmodul, Masse der Längeneinheit, specifisches Gewicht des Drahtes,  $P$  das ganze Gewicht des Bifilarkörpers.

Natürlich ist ein consequentes Maasssystem anzuwenden. Drücken wir  $\rho$  in cm,  $P$  in Grammgewichten (also ohne den Factor  $g$ ),  $E$  in Gr.-Gew./qcm aus, so erhalten wir die Verkürzung in cm.

Es wäre also z. B. für:

Eisen	Kupfer	Silber	Messing
$E = 200 \cdot 10^7$	$124 \cdot 10^7$	$74 \cdot 10^7$	$90 \cdot 10^7$

Wöge der Bifilarkörper 100 g, so würde die Correction an einem 0,01 cm ( $\rho = 0,005$ ) dicken Drahte betragen:

0,28	0,22	0,17	0,19
------	------	------	------

An den später beschriebenen Instrumenten ist die Correction sogar noch kleiner, sodass eine rohe Bestimmung ausreicht.

Man kann die Correction auch empirisch bestimmen oder controliren, indem man ein Drahtstückchen am einen Ende horizontal einklemmt und am freien Ende mit einem Gewichtchen  $\gamma$  belastet. Findet man dabei eine Senkung um die Höhe  $\delta$ , so ist, wenn  $\lambda$  die freie Länge vorstellt:

$$\rho^2 \sqrt{2\pi E} = \sqrt[3]{\frac{\gamma \lambda^3}{\delta}}.$$

III. Das Drehungsmoment der Torsionselasticität. — Wir halten den wirklichen Fall kleiner Ablenkungswinkel, welche mit ihrem Sinus vertauscht werden können, fest. Alsdann äussert sich die Torsion darin, dass man zu dem Factor  $D_1$ , welcher mit dem Sinus multiplicirt das Drehungsmoment der Schwere gab, eine Grösse  $D_2$ , die von der Natur und den Dimensionen der Fäden abhängt, hinzufügen muss.

Man kann diese Correction empirisch oder aus den Dimensionen der Fäden ermitteln.

Es sei wieder  $\rho$  der Halbmesser,  $E$  der Elasticitätsmodul, und  $l$  die Länge eines Drahtes. Der Torsionsmodul kann für unsere Zwecke hinreichend genau gleich  $\frac{2}{5} E$  gesetzt werden. Die Directionskraft der Torsion ist dann

bekanntlich, wenn  $g$  die Schwerebeschleunigung bedeutet,  $= \varrho^4 \pi E g / 5l$ . Für beide Drähte zusammengenommen also erhalten wir:

$$D_2 = \frac{2\pi \varrho^4 E g}{5} \frac{1}{l} \text{ oder auch: } \frac{2}{5\pi} \frac{\mu^2 E g}{\sigma^2 l},$$

wenn  $\mu$  die Masse der Längeneinheit und  $\sigma$  das spezifische Gewicht des Drahtes bedeutet.

Für  $E$  die früheren Zahlen (vor. S.) gesetzt,  $\varrho$ ,  $l$  und  $g = 981$  in cm gemessen, erhält man  $D_2$  in  $[\text{cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]$ .

Drähte von 250 cm Länge und 0,01 cm Durchmesser<sup>1)</sup> geben z. B. für:

Eisen	Kupfer	Silber	Messing	
$D_2 = 6,3$	3,9	2,3	2,8	$[\text{cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]$

und für [mm, mg] 100 000 mal so grosse Zahlen.

Da das Schweremoment der Bifilarsuspension in unserem Falle 10000 [cm, g] übersteigt, so wird keine genaue Bestimmung von  $D_2$  verlangt.

Empirisch kann  $D_2$  folgendermassen bestimmt werden. Man belastet einen Aufhängedraht vor seiner Befestigung am Bifilarkörper, oder auch ein anderes Stück derselben Drahtsorte von gleicher Länge mit einem Gewichte von bekanntem Trägheitsmoment  $K$  und bestimmt dessen Torsionsschwingungsdauer  $t$ . (Ein gewöhnliches massives cylindrisches Gewicht aus einem Gewichtssatze genügt. Dasselbe hat das Trägheitsmoment  $K = \frac{1}{2} p r^2$ , wo  $p$  die Masse,  $r$  den Halbmesser bedeutet.) Dann ist:

$$D_2 = 2K \frac{t^2}{\pi^2}.$$

IV. Vollständiger Ausdruck für die bifilare Directions-kraft. — Es sei an zwei nahe gleich gespannten Drähten (vgl. p. 746) von nahe gleicher Länge ein Körper von der Masse  $m$  bifilar aufgehängt. In  $m$  sei die halbe Masse der Aufhängedrähte begriffen. Der obere und der untere (horizontale) Fadenabstand sei  $e_1$  und  $e_2$ .  $\varrho$  be-

1) Für ein Paar von Drähten vom Durchmesser  $d$  cm und der Länge  $l$  cm wird also das Torsionsmoment durch Multiplication obiger Zahlen mit  $(d/0,01)^4 \cdot 250/l$  erhalten.



deute den Halbmesser,  $E$  den Elasticitätsmodul der Drähte (p. 748).

Wir ziehen zunächst von der gemessenen mittleren Drahtlänge den Ausdruck  $\rho^2 \sqrt{2\pi E/m}$  ab.  $l$  heisse die so corrigirte Länge.<sup>1)</sup>  $g$  bedeute die Schwerbeschleunigung.

Dann ist die Directionskraft der bifilaren Aufhängung, welche mit dem Sinus des Ablenkungswinkels multiplicirt das Drehungsmoment ergibt:

$$D = gm \frac{e_1 e_2}{4l} + \frac{2\pi \rho^4 E g}{5 l}.$$

4. Die bifilargalvanische Methode der erdmagnetischen Intensitätsbestimmung. Allgemeines.

Im Jahre 1868 habe ich auf Veranlassung von W. Weber die erdmagnetische Horizontalcomponente in folgender Weise gemessen.<sup>2)</sup> Ein electrischer Strom durchlief gleichzeitig eine grosse Tangentenbussole und ein Weber'sches Bifilargalvanometer von grossen Dimensionen. Der an letzterem Instrument eintretende Ausschlag misst das Product aus Stromfläche, Stromstärke und Erdmagnetismus, während die Ablenkung der Tangentenbussole von bekannten Dimensionen den Quotienten aus Stromstärke und Erdmagnetismus liefert. Um die letztere Grösse aus beiden Ablenkungen zu ermitteln, muss ausser den Dimensionen der Tangentenbussole die Windungsfläche des Drahttringes des Bifilargalvanometers und die statische Directionskraft der bifilaren Aufhängung bekannt sein. Letztere wurde aus dem Trägheitsmoment des Bifilargalvanometers und aus dessen Schwingungsdauer abgeleitet.

Grössere Schwierigkeiten bringen unter diesen Messungen die Bestimmungen der Windungsfläche und des Trägheitsmomentes mit sich. Hierzu kommt die elastische Nachwirkung der dicken Kupferdrähte, an denen das Bifilargalvanometer hing, welche besondere Vorsichtsmassregeln bei der Beobachtung der Ablenkung erforderte.

1) Sind  $e_1$  und  $e_2$  merklich verschieden, so ist anstatt  $l$  zu setzen  $\sqrt{l^2 - \frac{1}{4}(e_1 - e_2)^2}$  (p. 747).

2) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1869. p. 36; Pogg. Ann. 138. p. 1. 1869.



Eine von W. Thomson gegebene Abänderung der Anordnung<sup>1)</sup> vermeidet die Tangentenbussole, indem die Magnetnadel in den Ring des Bifilargalvanometers eingehängt wird, und liefert den Vortheil, dass ein Beobachter beide Ablenkungen ablesen kann. Die obigen Schwierigkeiten aber bleiben bestehen.

Wenn wir jetzt anstatt des schweren und grossen dickdrähtigen Ringes einen kleineren aus feinem Draht anwenden und infolge dessen auch die Aufhängedrähte fein wählen dürfen, so wird die Elasticität der Drähte klein und deren elastische Nachwirkung verschwindend. Zugleich messen wir die statische Directionskraft durch die Dimensionen der bifilaren Aufhängung, indem wir die Anknüpfungspunkte der Drähte zu diesem Zwecke weit genug von einander entfernen. Dadurch fällt die Nothwendigkeit der Bestimmung von Schwingungsdauer und Trägheitsmoment fort.

Es soll aber auch die Messung der Windungsfläche gespart werden. Dies geschieht, indem wir zugleich die Tangentenbussole durch ein blosses entfernt aufgestelltes Magnetometer ersetzen, welches seine Ablenkung von dem Drahtinge selbst erfährt.

Das Bifilargalvanometer nämlich liefert aus seiner Ablenkung  $\alpha$  durch den hindurchgehenden Strom das Product aus Erdmagnetismus  $H$  mal Windungsfläche  $f$  und Stromstärke  $i$ . Denn wenn  $D$  die statische Directionskraft der bifilaren Aufhängung bedeutet, so hat man:

$$D \cdot \sin \alpha = fi \cdot H \cdot \cos \alpha \text{ oder: } D \operatorname{tg} \alpha = fi \cdot H.$$

Der Factor  $fi$ , das sogenannte magnetische Moment des Stromes im Ringe, ergibt sich nun im Verhältniss zum Erdmagnetismus aus der Fernwirkung auf das Magnetometer, gerade so wie das magnetische Moment eines Stabes in dem Gauss'schen Verfahren. Denn wenn  $a$  der (grosse) Abstand des Magnetometers vom Mittelpunkt des Stromes ist, so gilt für die Ablenkung  $\varphi$  des ersteren:

$$a^3 \operatorname{tg} \varphi = \frac{fi}{H}.$$

1) W. Thomson, Maxwell, Treatise of electr. 10. p. 328.

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$H^2 = \frac{D}{a^3} \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \varphi}.$$

Einige zu dieser schematischen Darstellung hinzutretende Correctionen (§ 6 und 7) bieten keinerlei Schwierigkeit. Dem Gauss'schen magnetischen Verfahren gegenüber besteht auch hier ein Vortheil darin, dass, während bei jenem aus zwei Entfernungen beobachtet wird, um die Vertheilung des Magnetismus im Stabe zu bestimmen, für uns eine Entfernung genügt, da die Stromvertheilung im Ringe bekannt ist.

So reduciren sich die zu messenden Grössen auf:

das Gewicht des Bifilargalvanometers,

die Länge und den Abstand der Aufhängedrähte,

den Abstand des Magnetometers,

die gleichzeitigen Ablenkungen beider Instrumente.

Nur die Messung des Fadenabstandes erfordert hier eine besondere Sorgfalt.

#### 5. Instrumente und Verfahren.

Die äussere Anordnung der Messungen hat sich folgendermassen gestaltet.

Das Bifilargalvanometer besteht aus einem Ringe von 0,2 mm dickem, seidebesponnenem Kupferdrahte, der mit einem Halbmesser von 10 cm etwa 500 Kreiswindungen, also eine Fläche von etwa 16 qm bildet.<sup>1)</sup> Dieser Ring wurde so hergestellt, dass man zwei Bretter aufeinander schraubte, dieselben abdrehte und dabei mit einer Nut versah, in welche der Draht eingewickelt wurde. Vorher in die Nut eingelegte seidene Fäden liessen nach Beendigung des Wickelns den Drahttring zusammenbinden, wonach derselbe als ein schon ziemlich steifes Ganze von den auseinander-geschraubten Brettern abgenommen werden konnte. Man umwand den Ring alsdann mit dünnem seidenen Band. Zur Versteifung wurde schliesslich noch eine kreisförmige Rippe mit T-förmigem Querschnitt aus dünnem Kupferblech eingesetzt, auf welche der Drahttring festgebunden wurde.

1) In den Gött. Nachr. 1881, p. 285 ist irrthümlich angegeben 0,12 mm Dicke, 1300 Windungen und 40 qm Fläche.



Dieser Ring reitet nun im Bifilargalvanometer auf einem 10 cm langen Querstabe aus hartem Holz (Fig. 1), mittelst der Blechrippe zwischen zwei T-förmigen, zusammen also ein Kreuz bildenden Stücken aus Hartkautschuk befestigt, die auf den Querstab aufgeschraubt sind. Letzterer trägt zugleich an einem nach unten gerichteten Stift einen leichten Ablesespiegel von 25 mm Durchmesser.

Wenn die Windungsebene des Ringes im magnetischen Meridian liegt, so steht also die Fadenebene senkrecht auf letzterem. Es wird also vom Erdmagnetismus kein Drehungsmoment auf die Drähte ausgeübt. Zugleich fällt bei dieser Anordnung die Fernwirkung des Stromes in den Drähten aus den Resultaten von selbst heraus, denn wenn die eine Stromrichtung den Erdmagnetismus verstärkt, so bewirkt das Commutiren des Stromes die entgegengesetzte Aenderung.<sup>1)</sup>

Die Enden des Holzstabes sind unter einem Winkel von etwa 70° nach oben abgeschrägt und mit angeschraubten Kupferplättchen bedeckt, auf die mittelst einer als Reiber drehbaren Kupferplatte sich die Zuleitungs- (Aufhänge-) Drähte anklebmen lassen (Taf. V Fig. 1<sub>a</sub>). Eingefeilte Nuten geben dem Drahte an den Kanten eine Führung. Die Verbindung mit den Drahtenden des Ringes wird durch kleine Klemmschrauben auf den Kupferplatten vermittelt.

Ein Holzkasten mit planparalleler Glasplatte, der von der Seite übergeschoben werden kann, und der in seinem Schiebdeckel zwei Ausschnitte für die Aufhängedrähte besitzt, schützt gegen Luftzug.

An der Zimmerdecke ist eine Suspension von folgender Gestalt befestigt. (Fig. 1 und 1<sub>b</sub>). Ein klemmbarer messingener Torsionskreis trägt einen hölzernen Querstab, ähnlich, nur etwas stärker gearbeitet, als der untere Querstab und mit den abgeschrägten Enden nach unten gestellt. Die Aufhängedrähte laufen über die kupfernen Endflächen in scharfen Nuten nach unten. Kleine Aufwindschrauben

1) An Stelle des Drahttringes würde auch ein kleiner Electromagnet gebraucht werden können, der von dem verlängerten Stiele des Spiegels getragen würde. Allein ich glaube nicht, dass diese Abänderung einen Nutzen bringen würde.



gestatten, die Drähte zu verkürzen oder nachzulassen. Man wird am besten die Drähte zuerst oben befestigen, mittelst Ziehens durch die Finger sie glatt streichen, durch die Beruhigung angehängter Gewichte die Torsion beseitigen und dann den einstweilen in einem Stativ gehaltenen Bifilarkörper unten anhängen.

**Gewicht des Bifilargalvanometers.** Der Bifilarkörper (Drahtring mit Zubehör) wird vor der Aufhängung gewogen. Um kleine Veränderungen des Gewichts durch hygroskopische Einflüsse zu controliren, ohne den Bifilarkörper von den Drähten abzunehmen, stellt man gleich nach dem Aufhängen eine Wage, welche bis auf einige Milligramm genau wägen lässt, so auf, dass die eine Endschneide sich über der Mitte des Bifilarkörpers befindet, und belastet mit letzterem diese Endschneide. Man hebt nun die Wage so weit, dass die Drähte schlaff werden. Das Gewicht wird von den Aufhängedrähten ein wenig beeinflusst werden: bei späterer Controle der Wägung hebt man die Wage (mit den Fusschrauben) stets um gleich viel und bringt an dem Resultat die anfangs gefundene Correction an.

**Gleiche Drahtspannung.** Zum Kennzeichen, dass die beiden Aufhängedrähte gleich stark gespannt sind, dient folgende Beobachtung. Eine ungefähre Anschauung über die Gleichheit der Spannung erhält man aus der Vibrationsgeschwindigkeit beim seitlichen Anschlagen der Drähte. Die feinere Beurtheilung liefert eine einfache und mit Genauigkeit ausführbare Bestimmung des Schwerpunktes des Bifilarkörpers. Denn offenbar sind die Drähte gleich gespannt, wenn der Schwerpunkt in der verticalen Mittellinie der Drähte liegt. Letzteres aber erkennt man daran, dass der Körper, wenn er an den beiden Drähten hängt, dieselbe Lage gegen die Verticale einnimmt, wie wenn man ihn unifilar an einem Punkte mitten zwischen den Drähten hebt. Ein kleiner Bügel mit einigen Millimeterstrichen (Fig. 1) erlaubt, diese Mitte zu fixiren und mittelst eines daselbst umgeschlungenen Fadens (Fig. 2) das Bifilargalvanometer bis zur Entlastung der Drähte zu heben. Die Neigung des Spiegels darf sich bei dieser Operation nicht ändern. Ueber den Fehler,

welcher entsteht, wenn die Spannung beider Fäden nicht genau gleich ist, vgl. § 3 p. 746.

Das in einigen Metern Abstand vom Spiegel an einem verticalen Maassstabe aufgestellte und sich selbst gespiegelt sehende Auge gibt einen hinreichend genauen Anhaltspunkt hierfür. Wenn die richtige Stellung nahe erzielt ist, kann man das Ableserohr selbst zur Prüfung benutzen.

Mittelst der Hebevorrichtung an der oberen Suspension verkürzt man den zu wenig belasteten Draht, oder man verlängert den anderen mittelst Ziehen durch die Finger, bis die angegebene Bedingung erfüllt ist. Das Nachlassen eines Drahtes von oben ist weniger anzurathen, damit nicht der Knick, der sich am obersten Ende gebildet hat, in den freien Draht gelangt.

Fadenlänge. Um diese zu messen, genügt die Ablesung der beiden Drahtenden an einer Latte, die an den geeigneten Orten Millimetertheilungen von bekanntem Abstände trägt. Denn wenn in der mittleren Fadenlänge ein Fehler von  $\frac{1}{5}$  mm steckt, so macht dieser bei einer Gesamtlänge von 2,5 m das Resultat nur um  $\frac{1}{25000}$  relativ unrichtig. Die kleine Verlängerung durch die Stromwärme misst man für einen Strom (Ausschlag) und setzt sie jedesmal dem Quadrat des Stromes proportional in Rechnung.

Abstände der Fäden. Unvergleichlich genauer müssen die Abstände der oberen und unteren Fadenenden unter sich gemessen werden. Ein oben und unten in gleichem Sinne begangener Fehler von 0,1 mm würde nur dann zulässig sein, wenn man im Resultate Fehler von 0,1% gestattet. Für diesen Zweck genügen die an den Querstäben dicht hinter den Drähten angebrachten kleinen Theilungen, die man zuvor mit dem Comparator bestimmt. Die Ablesungsparallaxe des Auges wird durch kleine Spiegel oder durch einen fernen Fixirpunkt vermieden.

Für genauere Beobachtungen kann man ein Mikroskop von mässiger Vergrösserung mit Ocularmikrometer verwenden, mit welchem man jedes Fadenende mit den benachbarten Strichen der kleinen Theilungen vergleicht. Am vollkommensten wird die Messung mittelst eines kleinen Com-



parators mit zwei Mikroskopen ausgeführt, indem man (ohne Benutzung der Theilungen an den Querstäben) auf die zusammengehörigen Fadenenden einstellt und dann den Comparator mit gleicher Stellung der Mikroskope auf einen Normalmaassstab richtet.

Als Aufhängedrähte dienen 0,1 mm dicke weiche Kupferdrähte.

Magnetometer. Als solches kann irgend ein kurzer Magnet mit Ablesespiegel dienen. Die für unseren Zweck passendste Gestalt zeigt Figur 4. Die Nadel kann auf dem mit Gewinde versehenen Stiel gedreht und verstellt werden und wird durch zwei Muttern festgeklemmt. Die Nadel hat Töpler'sche Luftdämpfung und einen drehbaren cylindrischen Kupferdämpfer (Figur 4<sub>a</sub>), von denen der letztere wegen etwaigen Localeinflusses entfernt werden kann. Auch die nach Wiedemann benannte Bussole könnte gebraucht werden. Ich habe das kürzlich beschriebene<sup>1)</sup> kleine Magnetometer mit magnetisirtem Stahlspiegel gebraucht. In diesem Falle ist man auf die in Fig. 2 dargestellte Anordnung angewiesen, in welcher der Drahtling aus der zweiten Gauss'schen Hauptlage wirkt.

Ist jedoch die Magnetnadel drehbar gegen den Spiegel, so kann die Ablenkung auch aus der ersten Hauptlage erfolgen, zu welchem Zwecke die Deckensuspension und der Bifilarring in der Figur um 90° zu drehen sind. Nur wird dann der Ablesespiegel des Bifilargalvanometers gegen den Ring senkrecht gestellt werden, also wegen des lichtversperrenden Ringes über dem Querstabe angebracht werden müssen. Für die vorhin erwähnten Schwerpunktsbeobachtungen (p. 754) wird dann ein zweites, gewöhnliches Spiegelchen gefordert. Der Maassstab ist soweit hinter die dem Maassstabe nunmehr parallele Fadenebene zurückzurücken, dass die Fäden auch bei den Ablenkungen frei beweglich bleiben.

Wo der Raum es gestattet, wird man wegen der grösseren Einfachheit die Anordnung nach der zweiten Hauptlage,

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 15. p. 550. 1882.



d. h. die Aufstellung des Magnetometers im Norden und Süden vorziehen.<sup>1)</sup> Im Folgenden nehme ich diesen Fall an.

Zu der Aufstellung dienen zwei in geeignetem Abstände (je 70 cm in meinem Falle) befindliche hölzerne Stative, über welche man zur Bequemlichkeit ein langes Brett legen kann. Die Höhe ist natürlich so zu wählen, dass die Magnetnadel in die Horizontale des Mittelpunktes des Drahringes zu liegen kommt.

Abstandsmessung. Auf dieser Unterlage sind solide Stützen angebracht, welche einen Maassstab für die Magnetometerabstände tragen (Fig. 2). Es genügt hierzu eine Latte mit zwei Marken von genau bekanntem Abstände. Will man aus mehreren Entfernungen ablenken lassen, so erscheint ein in cm getheilter hölzerner oder messingener Stab zweckmässig.

Die Abmessungen finden an dem Aufhängecocon des Magnetometers statt. Denn da man dasselbe Magnetometer im Norden und im Süden beobachtet, so fällt hierbei eine Abweichung des magnetischen Mittelpunktes der Nadel von der Verticalen des Cocons heraus. Letzteres gilt auch von einer etwaigen Unsymmetrie der beiden Magnetometerstellungen gegen den Ringmittelpunkt, wenn dieselbe einige Millimeter nicht überschreitet.

Der Cocon meines Instruments steht von dem Maassstab etwa 7 mm ab. Man vermeidet die Ablesungsparallaxe mittels eines kleinen Spiegels, welcher durch kleine federnde Drahtklemmen auf die Vorderfläche des Maassstabes aufgedrückt wird.

Hervorbringung der Ablenkungen. Der Strom wird durch etwa zehn (kleine) Bunsen oder fünfzehn Daniell geliefert und dem Bifilargalvanometer mittelst eines neben dem Ablesefernrohr aufgestellten Commutators zugeführt. Von Wichtigkeit ist hierbei, dass man nicht länger schliesst als nöthig, weil sich sonst infolge Erwärmung des Drahringes Luftströmungen einstellen. In Ermangelung eines

1) Vgl. übrigens § 12, wo die andere Anordnung kurz behandelt wird.

Dämpfers<sup>1)</sup> benutzt man zum Beruhigen der Schwingungen einige Widerstände (etwa zwanzig und zwei Siemens), die man aus- oder einstöpseln kann. Selbstverständlich wird der Commutator beim Stromwenden so gebraucht, dass man zunächst nur unterbricht und erst im Augenblicke des Umkehrens nach der anderen Seite schliesst.

Sind die Schwingungen bis auf einen Scalentheil oder weniger beruhigt, so beurtheilt man die Einstellung aus den Umkehrpunkten.

Beobachtung der Ablenkungen. Im Interesse eines möglichst kurzen Stromschlusses und der gleichzeitigen Ablesung beider Instrumente werden zwei Beobachter wünschenswerth, wenn auch nicht nothwendig sein. Die Ablösungen werden am einfachsten an einer und derselben 2 m langen Ablesescala gemessen. Das mittlere Ablesungsfernrohr bleibt dabei ein für allemal stehen; für die beiderseitigen Beobachtungen des Magnetometers versetzt man ein Fernrohr.

Dieser Gebrauch der nämlichen geradlinigen Scala für Bifilargalvanometer und Magnetometer gewährt den grossen Vortheil, dass man die ganzen Spiegelabstände nur genähert zu kennen braucht, und dass nur die kleinen Unterschiede dieser Abstände genau gemessen werden müssen. Letzteres aber wird sehr einfach durch folgendes Hülfsmittel erreicht.

Spiegelabstände. Die vorhin erwähnte Messlatte, welche dicht hinter der Aufstellungslinie der Instrumente liegt, trägt nahe bei der Mitte und nahe bei den Aufstellungs-orten des Magnetometers drei kleine quer aufgeschraubte Millimeterstäbchen. Zunächst ermittelt man durch einen gespannten feinen Faden, um wieviel der Nullpunkt der mittleren Theilung hinter oder vor der Verbindungslinie der äusseren Nullpunkte liegt.

Es kommt nun offenbar nur darauf an, zu bestimmen, um wieviel der Bifilarspiegel vor der Verbindungslinie der beiden Stellungen des Magnetometerspiegels liegt. Man

1) Man kann mit dem Bifilarringe allerdings einen Töpler'schen Luftdämpfer oder auch einen Flüssigkeitsdämpfer verbinden, aber bei geschickter Handhabung des Commutators erscheint dies kaum nöthig.



hängt also Senkel über die Maassstäbchen, mittelst deren man durch Visiren den Bifilarspiegel, resp. die Coconfäden des Magnetometers in beiden Stellungen auf die Theilungen bezieht. Dass schliesslich auf die Lage des Magnetometerspiegels gegen seinen Cocon und auf die Dicken der Spiegel- und Deckgläser<sup>1)</sup> die gehörige Rücksicht zu nehmen ist, versteht sich von selbst.

Eine etwaige kleine Krümmung der Ablesescala wird mittelst eines gespannten Fadens leicht ermittelt und in Rechnung gesetzt.

Ueber die genaueren Regeln der Rechnung, vgl. § 7. Ein Beispiel durchgeführter Beobachtungen enthält § 8.

#### 6. Fernwirkung eines Stromkreises.

Der Halbmesser eines Kreisstromes sei  $r$ ; ein magnetischer Pol liege in der Stromebene ausserhalb des Kreises im Abstände  $a$  von dessen Mittelpunkt. Stromstärke und Polstärke seien  $= 1$ .

Wir denken den Pol als Ursprung von Polarcoordinaten  $\varrho$  und  $\vartheta$ . Der Winkel  $\vartheta$  werde von der Richtung nach dem Mittelpunkte des Stromkreises an gezählt. Die zum Winkel  $\vartheta$  gehörige Richtung schneidet den Stromkreis in zwei Punkten, zu denen die Radien vectoren  $\varrho$  und  $\varrho'$  gehören mögen. Die zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  gelegenen beiden Stromelemente bewirken auf den Magnetpol zusammen eine zur Stromebene senkrechte Kraft  $dk$ :

$$dk = d\vartheta \left( \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho'} \right) = d\vartheta \frac{\varrho' - \varrho}{\varrho \varrho'}.$$

Da nun  $\varrho \varrho' = a^2 - r^2$  und  $\frac{1}{2}(\varrho'^2 - \varrho^2) d\vartheta = df$ , wenn  $df$  das Flächenelement des umflossenen Kreises bedeutet, so kann man auch schreiben:

$$dk = \frac{df}{a^2 - r^2} \frac{2}{\varrho + \varrho'} = \frac{1}{a(a^2 - r^2)} \frac{df}{\cos \vartheta},$$

also:

$$k = \frac{1}{a(a^2 - r^2)} \int \frac{df}{\cos \vartheta}.$$

1) Von einer Wegstrecke, welche durch eine Glasplatte gebildet wird, kommt bekanntlich nur der Bruchtheil  $1/1,53 = 13/20$  in Betracht.



Ist  $a$  gegen  $r$  sehr gross, und also  $\cos \vartheta$  merklich gleich Eins, so entsteht die bekannte Beziehung  $k = fa^{-3}$ . Jedemfalls wird, weil  $\cos \vartheta$  zwischen Eins und  $\sqrt{a^2 - r^2}/a$  liegt, die Gesamtkraft  $k$  zwischen  $f/a(a^2 - r^2)$  und  $f(a^2 - r^2)^{-3/2}$  liegen.

Zur genaueren Bestimmung nennen wir  $x$  die Senkrechte vom Kreismittelpunkt auf den Radius vector. Dann ist  $df = 2dx \sqrt{r^2 - x^2}$ , ferner  $1/\cos \vartheta = 1 + \frac{1}{2}x^2/a^2 + \frac{3}{8}x^4/a^4 + \dots$ , also:

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{a(a^2 - r^2)} \left( \int_{-r}^r df + \frac{1}{a^2} \int_{-r}^r x^2 \sqrt{r^2 - x^2} dx + \frac{3}{4} \frac{1}{a^4} \int_{-r}^r x^4 \sqrt{r^2 - x^2} dx + \dots \right) \\ &= \frac{1}{a(a^2 - r^2)} \left( f + \frac{1}{a^2} \frac{r^4 \pi}{8} + \frac{3}{4} \frac{1}{a^4} \frac{r^6 \pi}{16} \dots \right) \\ &= \frac{f}{a(a^2 - r^2)} \left( 1 + \frac{1}{8} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{64} \frac{r^4}{a^4} \dots \right) \end{aligned}$$

Das zweite Correctionsglied wird für unsere Verhältnisse schon fast verschwindend klein.

Dies ist die von dem Strom Eins in einem Kreise auf den Magnetpol Eins ausgeübte Kraft. Die Anzahl der Windungen ist für den Ausdruck gleichgültig, da sie in  $f$  steckt. Als Halbmesser  $r$  gilt der mittlere Halbmesser.<sup>1)</sup> Die Stromstärke  $i$  kommt als Factor zum Ganzen.

Ist an Stelle des Magnetpoles Eins eine verschwindend kurze Nadel vom Magnetismus  $M'$  vorhanden, welche mit der Ringebene den Winkel  $\varphi$  bildet, so kommt  $M' \cos \varphi$  als Factor hinzu. Auf die Nadellänge nimmt man ausreichend Rücksicht durch den Correctionsfactor von  $k$ :

$$1 + \frac{\lambda^2}{a^2} \quad \text{oder:} \quad 1 + 0,6 \frac{\delta^2}{a^2},$$

1) Aus erster Hauptlage, wenn der Pol in der Kreisnormale im Abstände  $a$  vom Mittelpunkt liegt, stellt bekanntlich  $2f/(a^2 + r^2)^{3/2}$  die Kraft dar.

2) Die Dicke  $h$  und Breite  $b$  des Ringes, welche bei den Dimensionen unserer Instrumente vernachlässigt werden können, werden als Correctionen berücksichtigt, wenn man in der Klammer noch  $\frac{15}{32} \frac{h^2}{a^2} - \frac{3}{8} \frac{b^2}{a^2}$  hinzufügt.

3) Nämlich  $1 + \frac{3}{2} \sigma^2/a^2$ , wenn  $\sigma$  den Polabstand bedeutet, der etwa  $= 0,8 \lambda$  ist.

wenn  $\lambda$  die ganze Nadellänge oder  $\delta$  den Durchmesser eines kreisförmigen Magnetspiegels bedeutet.<sup>1)</sup>

6a. Wechselwirkung zwischen schräg gestellten Magneten oder Stromspulen.

Zwei Magnete  $M_1$  und  $M_2$ , im grossen Abstände  $a$  voneinander, mögen mit ihren Nordspitzen gegen eine bestimmte Richtung der Verbindungslinie die Winkel  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bilden. Um die aufeinander ausgeübten Drehungsmomente zu bestimmen, zerlegt man jeden Magnet in zwei Componenten in und senkrecht zu der Verbindungslinie. Die ersteren wirken dann auf die letzteren aus der „ersten Hauptlage“, die letzteren auf die ersteren aus der „zweiten Hauptlage“.

Danach findet man z. B. das von  $M_1$  auf  $M_2$  ausgeübte Drehungsmoment gleich:

$$- \frac{M_1 M_2}{a^3} (2 \cos \gamma_1 \sin \gamma_2 + \sin \gamma_1 \cos \gamma_2).$$

7. Genauere Berechnung der bifilargalvanischen Methode.

Es sei<sup>2)</sup>:

$H$  die gesuchte erdmagnetische Horizontalintensität,

$D$  die statische Directionskraft der bifilaren Aufhängung

(vgl. hierüber § 3, p. 750),

$r$  der mittlere Halbmesser des Bifilarringes,

$M$  der Magnetismus der Magnetometernadel,

$\kappa = M/H$  dessen Verhältniss zum Erdmagnetismus,

$\theta$  der Torsionscoefficient der Nadel,

$\lambda$  die Länge der Nadel,

$a$  der Abstand zwischen dem Ringmittelpunkt und der

1) Ueber die Correction an kreisförmigen Magnetnadeln verweise ich auf eine künftige Mittheilung. Bei Beobachtungen aus der ersten Hauptlage ist zu setzen:  $1 - \frac{1}{3} \lambda^2 / a^2$ , welcher Ausdruck auch, indem man  $\lambda$  durch  $d$  ersetzt, für unsere Verhältnisse hinreichend genau auf kreisförmige Magnetnadeln angewandt werden kann.

2) Für  $r$  und  $M$  oder  $\kappa$  genügt eine genäherte Kenntniss,  $f$  und  $i$  fallen heraus.  $\kappa$  bestimmt man in bekannter Weise, indem man die Magnetometernadel auf ein zweites Magnetometer (Bussola) ablenkend wirken lässt. Beträgt diese Ablenkung z. B. aus der ersten Hauptlage im Abstände  $\mathcal{A}$  den Winkel  $\alpha$ , so ist  $\kappa = \frac{1}{2} \mathcal{A}^{-2} \tan \alpha$ .



Nadel (gemessen als halber Abstand des Aufhängecocons in beiden Magnetometerstellungen),

$\alpha$  die Ablenkung des Bifilargalvanometers,

$\varphi$  die gleichzeitige Ablenkung des Magnetometers,

$f$  die Stromfläche,

$i$  die Stromstärke.

Bifilargalvanometer. Der Stromring erfährt ein Drehungsmoment

von der bifilaren Aufhängung

$$-D \sin \alpha$$

vom Erdmagnetismus

$$Hfi \cos \alpha$$

von der Nadel<sup>1)</sup>

$$\frac{M'fi}{a^3} (2 \cos \alpha \cos \varphi - \sin \alpha \sin \varphi).$$

Folglich ist, indem wir zugleich  $M'$  durch  $\kappa H$  ersetzen:

$$(1) \quad Hfi = \frac{D \sin \alpha}{\cos \alpha + \frac{\kappa}{a^3} (2 \cos \alpha \cos \varphi - \sin \alpha \sin \varphi)}.$$

Magnetometer. Die Drehungsmomente betragen von dem Erdmagnetismus und dem Faden:

$$-HM'(1 + \Theta) \sin \varphi;$$

von dem Strom in der Rolle (vgl. § 6 und 6<sub>a</sub>):

$$\frac{Mfi}{a(a^2 - r^2)} \left(1 + \frac{1}{8} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{64} \frac{r^4}{a^4}\right) \left(1 + \frac{\lambda^2}{a^2}\right) (\cos \alpha \cos \varphi - 2 \sin \alpha \sin \varphi).$$

Das Gleichgewicht dieser Kräfte sagt also:

$$(2) \quad \frac{H}{fi} = \frac{\cos \alpha - 2 \sin \alpha \operatorname{tg} \varphi}{a(a^2 - r^2) \operatorname{tg} \varphi (1 + \Theta)} \left(1 + \frac{1}{8} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{64} \frac{r^4}{a^4}\right) \left(1 + \frac{\lambda^2}{a^2}\right).$$

Berechnung von  $H$ . Die Multiplication der Gleichungen (1) und (2) ergibt:

$$H^2 = \frac{D}{a(a^2 - r^2)(1 + \Theta)} \frac{\sin \alpha}{\operatorname{tg} \varphi} \frac{1 - 2 \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \varphi}{1 + \frac{\kappa}{a^3} (2 \cos \varphi - \operatorname{tg} \alpha \sin \varphi)} \left(1 + \frac{1}{8} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{64} \frac{r^4}{a^4}\right) \left(1 + \frac{\lambda^2}{a^2}\right)$$

Für die Rechnung kann man in Anbetracht der Kleinheit von  $\kappa/a^3$  den Factor dieser Grösse = 2 setzen, indem  $\cos \varphi$  nahe gleich 1 ist und  $\operatorname{tg} \alpha \sin \varphi$  vernachlässigt werden kann. Fasst man ferner die Correctionsglieder unter Vernachlässigung ihrer Producte und höheren Potenzen zusammen, so wird die Horizontalintensität  $H$  gegeben durch:

1) Denn nach der Bezeichnungsweise des § 6 ist hier  $\varphi = \gamma_1$ ,  $\alpha - \frac{1}{2}\pi = \gamma_2$ , also  $\cos \varphi_2 = \sin \alpha$  und  $\sin \gamma_2 = -\cos \alpha$ .



$$T^2 = \frac{D}{a(a^2 - r^2)(1 + \Theta)} \left( 1 + \frac{1}{8} \frac{r^2}{a^2} + \frac{3}{64} \frac{r^4}{a^4} + \frac{\lambda^2}{a^2} - 2 \frac{x}{a^3} \right) \frac{\sin \alpha}{\operatorname{tg} \varphi} (1 - 2 \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \varphi).$$

Bei Anwendung einer kreisförmigen Magnetscheibe vom Durchmesser  $\delta$  ist  $0,6 \delta^2$  anstatt  $\lambda^2$  zu setzen (vgl. p. 760.)

Vereinfachung der Rechnung bei nahe gleichen Scalenabständen und Ausschlägen beider Instrumente. Werden beide Instrumente an derselben Scala abgelesen, wie in § 4 empfohlen wurde, sodass die beiden Scalenabstände nahe gleich sind, und wählt man ferner den Abstand  $a$  derartig, dass auch die Ausschläge nahe gleich gross werden, so vereinfacht sich die Rechnung noch weiter. Besonders bei wiederholten Beobachtungen mit der gleichen Aufstellung, wo also bis auf die Winkel  $\alpha$  und  $\varphi$  alle Theile der Formel gleich bleiben, stellt sich dann eine grosse Einfachheit heraus.

Es seien, wobei der Index für das Magnetometer gilt:

$n$  und  $n' = n + \delta$  die Scalenausschläge,

$A$  und  $A' = A + \varepsilon$  die Scalenabstände.

Wir schreiben:

$$\frac{\sin \alpha}{\operatorname{tg} \varphi} (1 - 2 \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \varphi) = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \varphi} (\cos \alpha - 2 \sin \alpha \operatorname{tg} \varphi).$$

Nun ist unter Vernachlässigung der vierten Potenzen von  $n/A$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{n}{2A} \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{n^2}{A^2} \right), \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{n'}{2A'} \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{(n + \delta)^2}{(A + \varepsilon)^2} \right),$$

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \varphi} = \frac{n}{n'} \frac{A'}{A} \left[ 1 - \frac{1}{4} \frac{n^2}{A^2} + \frac{1}{4} \frac{(n + \delta)^2}{(A + \varepsilon)^2} \right] = \frac{n}{n'} \frac{A'}{A} \left[ 1 + \frac{n^2}{2A^2} \left( \frac{\delta}{n} - \frac{\varepsilon}{A} \right) \right],$$

$$\cos \alpha = 1 - \frac{1}{8} \frac{n^2}{A^2}, \quad 2 \sin \alpha \operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{2} \frac{n}{A} \frac{n + \delta}{A + \varepsilon} = \frac{n^2}{2A^2} \left( 1 + \frac{\delta}{n} - \frac{\varepsilon}{A} \right).$$

Hieraus folgt leicht der bequeme Ausdruck:

$$\frac{\sin \alpha}{\operatorname{tg} \varphi} (1 - 2 \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \varphi) = \frac{n}{n'} \frac{A'}{A} \left( 1 - \frac{3}{8} \frac{n^2}{A^2} \right).$$

#### 8. Beispiel der bifilargalvanischen Methode.

Mit W. Kohlrausch gemeinschaftlich habe ich im magnetischen Observatorium des Physikal. Instituts Würzburg am 21. October 1881 folgende Bestimmung ausgeführt.

Der Bifilarkörper wog (in der Luft) . . . . . 152,09 g  
 Hierzu das halbe Gewicht der Aufhängedrähte . . . . . 0,16 „  
 $m = 152,25 \text{ g.}$

Die Schwerebeschleunigung für Würzburg . . . . .  $g = 980,99 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$   
 Die mittlere Fadenlänge ohne Strom . . . . . 276,35 cm  
 Der angewandte Strom verlängert um . . . . . +0,01 „

Die Fäden bestanden aus 0,090 mm dickem Kupferdraht;  
 $\rho = 0,0045 \text{ cm}$ ;  $E = 124 \cdot 10^7 \text{ Gr.} = \text{Gew./qcm.}$  Folglich ist wegen der Drahtsteifheit von der gemessenen Länge abzuziehen (vgl. p. 750):

$$\rho^2 \sqrt{\frac{2\pi E}{m}} = 0,0045^2 \sqrt{\frac{2\pi \cdot 124 \cdot 10^7}{152}} = 0,14 \text{ cm.}$$

Die in Rechnung zu setzende Fadenlänge beträgt also:  
 $276,35 + 0,01 - 0,14 = l = 276,22 \text{ cm}$

Der obere und untere Fadenabstand . . . . .  $e_1 = 9,986 \text{ „}$   
 $e_2 = 9,969 \text{ „}$

Die Directionskraft der Schwere ist daher (p. 747):

$$D_1 = gm \frac{e_1 e_2}{4l} = 980,99 \cdot 152,25 \frac{9,986 \cdot 9,969}{4 \cdot 276,22} = 13458 [\text{cm}^2 \cdot \text{g. sec}^{-2}].$$

Das elastische Torsionsmoment der Fäden (vgl. p. 749):

$$D_2 = \frac{2 \cdot \pi \cdot 0,0045^4 \cdot 124 \cdot 10^7 \cdot 981}{5 \cdot 276,3} = 2,3 [\text{cm}^2 \cdot \text{g. sec}^{-2}].$$

Hiernach beträgt die ganze statische Directionskraft des Bifilars:  $D = D_1 + D_2 = 13460 [\text{cm}^2 \cdot \text{g. sec}^{-2}].$

Abstand der beiden Stellungen des Magnetometerfadens voneinander 139,908 cm . . . . .  $a = 69,954 \text{ cm}$

Halbmesser des Bifilarringes . . . . .  $r = 9,7 \text{ „}$

(Dicke 0,5 und Breite 0,75 cm der Windungslage sind zu vernachlässigen.)

Die Magnetometernadel war eine Kreis-

scheibe von . . . . .  $\delta = 2,1 \text{ cm.}$

Magnetisches Moment derselben im Ver-

hältniss zum Erdmagnetismus  $\kappa = 167$   $2 \frac{\kappa}{a^3} = 0,00097$

Torsionscoefficient derselben . . . . .  $\Theta = 0,00020$

Hieraus findet sich:

$$\frac{1 + \frac{1}{8} \frac{r^2}{a^2} + 0,6 \frac{\delta^2}{a^2} - 2 \frac{\kappa}{a^3}}{a(a^2 - r^2)(1 + \Theta)} = 0,000\,002\,983\,8 [\text{cm}^{-3}].$$



Scalenabstand des Biflarspiegels . . . . .  $A = 2986,4$  mm,  
 des Magnetometerspiegels . . . . .  $A' = 2999,4$  „

Ablenkungsbeobachtungen. Die Zahlen bedeuten die Einstellungen an der Scala bei wiederholtem Commutiren des Stromes. Jede Zahl ist das Mittel aus drei an beiden Instrumenten gleichzeitig gemachten Ablesungen.

Bifilar		Magnetometer nördlich	
mm	mm	mm	mm
1163,81		1875,21	
1163,48	820,20	1874,81	1507,33
1163,05	820,73	1874,54	1508,30
Mittel 1163,45	820,46	1874,85	1507,81

Halber Unterschied  $n = 171,49$  mm

$n' = 183,52$  mm

Ebenso mit südlich aufgestelltem Magnetometer:

$n = 170,87$  mm

$n' = 182,39$  mm

Mittel  $n = 171,18$  „

$n' = 182,95$  „

Hieraus berechnet sich:

$$\frac{\sin \alpha}{\tan \varphi} (1 - 2 \tan \alpha \tan \varphi) \text{ oder } \frac{n}{n'} \frac{A'}{A} \left(1 - \frac{n^2}{A^2}\right) = 0,9378.$$

Endlich  $H^2 = 13460.0,000\,002\,983\,8.0,9378 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2},$   
 $H = 0,19407 \text{ cm}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}^{-1}.$

Zwei am gleichen Tage mit anderen Stromstärken (Biflarsauschlag etwa 110, resp. 81 mm) angestellte Bestimmungen gaben, auf gleichen Stand des Intensitätsvariometers reducirt,  $H$  gleich 0,19409, resp. 0,19406.

#### 9. Die bifilarmagnetische Methode der erdmagnetischen Intensitätsbestimmung.

An Stelle des Stromes im Biflarring, welchen man commutirt, kann man einen Magnet anwenden, den man in der Biflarsuspension umlegt.

Vortheile dieses Verfahrens sind in einem magnetischen Observatorium die Vermeidung galvanischer Einrichtungen, dann die freie Wahl der Aufhängedrähte ohne Rücksicht auf electrisches Leitungsvermögen, die Vermeidung hygroskopischer Substanzen. Nachtheilig ist die bei dem Umlegen des Magnets mit der Hand nicht zu vermeidende Erschütterung und die Unkenntniss der Vertheilung des Magnetismus im Stabe. (Vgl. hierüber jedoch die Bemerkung am Schlusse dieses Paragraphen.)



Jedenfalls resultirt ein instrumentell und in der Beobachtung höchst einfaches Verfahren.

Ein auf den ersten Blick sich bietendes Bedenken wird leicht beseitigt. Man kann nämlich auch bei sorgfältigster Ausführung der Instrumente nicht verbürgen, dass die magnetische Axe nach dem Umlegen in Bezug auf den Ablese-  
spiegel genau dieselbe Richtung hat. Allein glücklicherweise kommt hierauf nichts an. Denn das auf den Magnet ausgeübte ablenkende erdmagnetische Drehungsmoment steht mit dem Cosinus des Winkels, den der Magnet mit der Ost-westlage bildet, im Verhältniss. Da dieser Winkel klein bleibt, so bewirkt eine Aenderung desselben um einige Minuten keine für uns merkbliche Aenderung des Cosinus.

Die Suspension des absoluten Bifilarmagnetometers unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen des Bifilargalvanometers; nur kann man den oberen und den unteren Querstab natürlich aus Metall anfertigen, wobei man, um Gewicht zu sparen, die Seitenflächen des unteren Stabes ausfraist (einen Doppel-T-Querschnitt herstellt). Nur an den Enden und zur Aufnahme des Magnetträgers wird der Stab solid gelassen (Taf. V, Fig. 3).

Der untere Suspensionsquerstab trägt in der Mitte nach unten einen Stiel. An diesem sitzt der Spiegel sowie unten ein Schiffchen mit scharfen Kanten, in welches der cylindrische Hohlmagnet (16 cm lang, 12 mm innerer und 16 mm äusserer Durchmesser) mit zwei Nuten eingelegt wird. Marken neben diesen Nuten lassen die Umlegung um  $180^\circ$  in derselben Horizontalebene erzielen. Die Nuten müssen natürlich symmetrisch zum Schwerpunkt des Magnets eingedreht sein.

Da das magnetische Moment des Stabes grösser ausfällt, als dasjenige des Stromringes, so dürfen die Querstäbe etwas länger sein, als bei dem Bifilargalvanometer, nämlich etwa 12 cm betragen.

Zu den Aufhängedrähten empfiehlt sich wegen grosser Tragkraft verbunden mit kleinem Elasticitätsmodul das Messing.<sup>1)</sup>

1) Messingdrähte von 0,06 mm Durchmesser habe ich aus der Drahtfabrik von J. L. Hüttlinger in Schwabach erhalten. Zum Ausglühen

Da man bei dem Umlegen des Magnets die Aufhängung erschüttert, so wird zur nachträglichen Beruhigung ein Dämpfer gefordert, etwa aus electrolytischem Kupfer, dessen Localeinfluss man bestimmt, oder einfacher und bei den starken Directionskräften ohne Bedenken ein kreuzförmiger Flüssigkeitsdämpfer (Taf. V, Fig. 3).

Bezüglich der Abmessungen, der Herstellung gleicher Fadenspannungen, der Bestimmung des Elasticitätseinflusses, der Beobachtung beider Ablenkungen kann auf p. 754 ff. verwiesen werden. Bei der Herstellung, resp. Prüfung der gleichen Fadenspannung (p. 754) wird allerdings verlangt, dass man durch genäherte Magnete eine ostwestliche Directions-kraft bewirkt, da der Erdmagnetismus allein bei der unifilaren Hebung den Magnet aus seiner Lage drehen würde. Eine spätere Controle des einmal bestimmten Gewichtes des Bifilars ist unnöthig, da keine hygroskopische Theile vorhanden sind.

Nur über die Vertheilung des Magnetismus im Stabe (die sogenannte Lage der Pole für Fernwirkung) ist noch etwas zu sagen. Nach einer grossen Zahl von Versuchen, die ich mit Dr. Hallock angestellt habe, glaube ich, dass die Annahme, der Polabstand betrage  $\frac{5}{6}$  der Stablänge, immer soweit richtig sein wird, dass für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse der mögliche Fehler des Resultates  $\frac{1}{2000}$  nicht erreicht.

Will man sich hierauf nicht verlassen, so hat man einmal eine Beobachtung aus zwei Entfernungen anzustellen und daraus nach den Gauss'schen Vorschriften den Polabstand zu bestimmen.

Hierüber und über die Berechnungen siehe den nächsten Paragraphen. Eine ausgeführte Messung enthält § 11.

#### 10. Berechnung des bifilarmagnetischen Verfahrens.

Die Zeichen  $H$ ,  $D$ ,  $M'$ ,  $\alpha$ ,  $\Theta$ ,  $a$ ,  $\lambda$ ,  $\alpha$ ,  $\varphi$  sollen ihre Bedeutung von p. 761 und 762 behalten. Ferner bedeute:

wickelt man ein Quantum auf eine hohle Messingrolle, umgibt es mit einem dünnen Blech und erhitzt von innen mit einer Gasflamme.



$M$  den Magnetismus des Bifilarstabes,  
 $d$  den Abstand seiner Pole voneinander.

Bifilarmagnetometer. Dasselbe erleidet die Drehungsmomente:

von der bifilaren Aufhängung	$-D \sin \alpha,$
vom Erdmagnetismus	$HM \cos \alpha,$
von der Magnetometernadel	$2 \frac{M \cdot H \kappa}{a^3} \cos \alpha,$

indem wir in dieser letzten Correctionsgrösse auf die kleine Drehung der Nadel keine Rücksicht nehmen.

Also sagt das Gleichgewicht:

$$(1) \quad H \cdot M = \frac{D \sin \alpha}{\cos \alpha \left(1 + 2 \frac{\kappa}{a^3}\right)}.$$

Magnetometer. Die Drehungsmomente sind:

vom Erdmagnetismus  $-HM' (1 + \Theta) \sin \varphi,$   
 vom Bifilarmagnet<sup>1)</sup>:

$$\frac{MM'}{a^3} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{d^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{\lambda^2}{a^2}\right) (\cos \alpha \cos \varphi - 2 \sin \alpha \sin \varphi).$$

Die Summe gleich Null gesetzt gibt:

$$(2) \quad \frac{H}{M} = \frac{\left(1 - \frac{3}{8} \frac{d^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{\lambda^2}{a^2}\right) (\cos \alpha - 2 \sin \alpha \operatorname{tg} \varphi)}{a^3 (1 + \Theta) \operatorname{tg} \varphi}.$$

Berechnung von  $H$ . Die Multiplication der Gleichungen (1 und 2) gibt unter Einführung einiger erlaubter Kürzungen:

$$H^2 = \frac{D}{a^3 (1 + \Theta)} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{d^2}{a^2} + \frac{\lambda^2}{a^2} - 2 \frac{\kappa}{a^3}\right) \frac{\sin \alpha}{\operatorname{tg} \varphi} (1 - 2 \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \varphi).$$

Den Polabstand  $d$  setzt man gleich  $\frac{5}{6}$  der Stablänge. Will man sich hierauf nicht verlassen, so stellt man die Beobachtung aus zwei Abständen  $a$  und  $a'$  an, von denen der eine um ein Drittel bis ein Halb grösser sei, als der andere.<sup>2)</sup> Die Combination beider Beobachtungen liefert dann:

1) Vorausgesetzt, dass die vierte Potenz von  $d/2a$  gegen Eins verschwindet. Vgl. z. B. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik vierte Aufl. p. 269.

2) Verfügt man über ein Intensitätsvariometer, so beobachtet man das letztere gleichzeitig und reducirt die beobachteten  $\alpha$   $\alpha'$   $\varphi$   $\varphi'$  auf gleiche Intensität.



$$d^2 = \frac{a^2 a'^2}{a^2 - a'^2} \left( 1 - \frac{a^3 \operatorname{tg} \varphi' \sin \alpha}{a^3 \operatorname{tg} \varphi \sin \alpha'} \frac{1 - 2 \frac{\kappa}{a^3} + \frac{\lambda^2}{a^2}}{1 - 2 \frac{\kappa}{a'^3} + \frac{\lambda^2}{a'^2}} \frac{1 - 2 \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \varphi}{1 - 2 \operatorname{tg} \alpha' \operatorname{tg} \varphi'} \right).$$

Diesen ein für allemal ermittelten Werth setzt man in  $H^2$  ein.

Besteht die Magnetometernadel aus einem kreisförmigen Spiegel vom Durchmesser  $\delta$ , so ist  $0,6 \delta^2$  anstatt  $\lambda^2$  zu setzen (vgl. p. 760).

Bei nahe gleichem  $\alpha$  und  $\varphi$  kann wieder von der einfachen Rechnung (p. 763) Gebrauch gemacht werden.

#### 11. Beispiel der bifilarmagnetischen Methode.

Messung im nordöstlichen Zimmer des physikalischen Instituts am 16. Februar 1882:

Der Bifilarkörper wog . . . . .	168,130 g
Hierzu das halbe Drahtgewicht . .	0,073 g
	<hr/>
	$m = 168,203 \text{ g}$
	$g = 980,99 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$
Mittlere Fadenlänge . . . . .	266,09 cm

Die Fäden waren 0,06 mm dicke Messingdrähte;  $\rho = 0,003 \text{ cm}$ ,  $E = 90 \cdot 10^7 \text{ Gr} = \text{Gew./qmm}$ . Also ist wegen Drahtsteifigkeit von der gemessenen Fadenlänge abzuziehen (vgl. p. 750):

$$\rho^2 \sqrt{\frac{2\pi E}{m}} = 0,003^2 \sqrt{\frac{2\pi \cdot 90 \cdot 10^7}{168}} = 0,05 \text{ cm}.$$

Demnach ist zu setzen:  $l = 266,09 - 0,05 = 266,04 \text{ cm}$ .  
Der obere und untere Fadenabstand  $e_1 = 9,956$ ,  $e_2 = 10,010 \text{ cm}^1$ .  
Das elastische Torsionsmoment der Fäden (vgl. p. 749).

$$D_2 = \frac{2\pi}{5} \frac{0,003^4 \cdot 90 \cdot 10^7 \cdot 981}{266} = 0,4 [\text{cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]$$

wird so gut wie unmerklich.

Die statische Directions-kraft der bifilaren Aufhängung beträgt also:

$$D = g m \frac{e_1 e_2}{4l} + D_2 = 168,20 \cdot 980,99 \frac{9,956 \cdot 10,010}{4 \cdot 266,04} + 0,4$$

$$= 15453 [\text{cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]$$

1) 12 bis 13 cm Abstand würde günstiger sein.

Die Orte des Magnetometercocons bei der Aufstellung im Norden und Süden hatten einen Abstand voneinander 180,00 cm,  $a = 90,00$  cm. Länge des Bifilarmagnets = 16,0 cm, also der Polabstand . . . . .  $d = 5.16,0 = 13,3 \text{ cm}^1$

Die Magnetometermeternadel war eine

Kreisscheibe von . . . . .  $\delta = 2,1$  cm.

Magnetisches Moment derselben im Ver-

hältniss zum Erdmagnetismus  $\kappa = 165$   $2 \frac{\kappa}{a^3} = 0,00045$  „

Torsionscoefficient derselben . . . .  $\Theta = 0,00020$  „

Hieraus berechnet sich:

$$1 - \frac{3}{2} \frac{d^2}{a^2} + 0,6 \frac{\delta^2}{a^2} - 2 \frac{\kappa}{a^3} = 0,000\,001\,360\,1 \text{ cm}^{-3}.$$

Scalenabstand des Bifilarspiegels . . . .  $A = 2482,9$  mm.

„ des Magnetometerspiegels .  $A' = 2485,9$  „

Die gleichzeitigen Ablenkungsbeobachtungen bei dem Einlegen des Magnets mit dem Nordpol nach Osten oder Westen ergaben die Winkel als Mittel aus mehreren sehr gut übereinstimmenden Ablesungen:

Unifilar nördlich  $2\alpha = 5^\circ 8' 18''$   $2\varphi = 2^\circ 52' 2''$

„ südlich  $5^\circ 8' 24''$   $2^\circ 51' 46''$

Im Mittel also  $\alpha = 2^\circ 34' 10''$   $\varphi = 1^\circ 25' 57''^2$

Hieraus berechnet sich:

$$\frac{\sin \alpha}{\tan \varphi} (1 - 2 \tan \alpha \tan \varphi) = 1,7887$$

und:  $H^2 = 15453.000\,001\,3601.1,7887 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}$

$$H = 0,19389 \text{ cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

## 12. Regeln für Beobachtungen aus der ersten Hauptlage.

Im Voranstehenden ist die nordsüdliche Aufstellung der Instrumente angenommen worden, wobei der Bifilarring oder

1) Zwei Beobachtungen aus den Abständen 60 und 90 cm (p. 768 u. 769) ergaben  $d = 13,6$  cm also nahe Bestätigung der hier gemachten Annahme. Das Resultat würde durch diesen Werth nur um 0,00004 geändert werden.

2) Um diese Beobachtungen an einer und derselben 2 m langen Scala anzustellen, musste das Fernrohr gegen die Spiegelnormale des Magnetometers verschoben werden. Die hieraus entstehende etwas weitläufigere Rechnung vermeidet man durch eine Scala von 2200 mm, welche z. B. aus drei Glastheilungen auf einem Stabe zusammengesetzt sein kann.



der Bifilarmagnet aus der von Gauss so genannten zweiten Hauptlage wirkt. Wenn aber, etwa der Lage des Beobachtungsraumes wegen, die entgegengesetzte Anordnung gewünscht wird, so steht dieser nichts im Wege. Es treten nur zunächst folgende instrumentelle Ansprüche ein. (p. 756).

**Magnetometer.** Dasselbe soll einen zur Nadelrichtung senkrecht gestellten Spiegel haben.

**Bifilargalvanometer.** Der Ablesespiegel kommt jetzt senkrecht zur Ebene des Ringes zu liegen und ist deswegen oberhalb des Querstabes anzubringen, was mittelst eines einfachen Trägers geschieht. Zur Prüfung der gleichen Fadenspannung kann man denselben Spiegel gebrauchen, wenn man ihn zu diesem Zwecke um  $90^\circ$  dreht; besser wird ein zweites Spiegelchen zu diesem Zwecke angesetzt. Die Hebevorrichtung wird an der Messlatte (welche jetzt hinter der Fadenebene liegt) nach vorn angebracht.

**Bifilarmagnetometer.** Hier dreht man einfach die Fadenebene um  $90^\circ$ , sodass die letztere zum Magnet senkrecht steht, wodurch alle Abänderungen unnöthig werden. Bei dem Bifilargalvanometer ist diese Drehung nicht gestattet, weil der Strom in den Drähten sonst mitwirken würde, was zu merklichen Correctionen führt.

**Berechnung.** Wir können uns grossentheils auf das Frühere beziehen (§ 7 und 10, wo auch die Bezeichnungen nachzusehen sind).

In den Gleichgewichtsbedingungen für das Bifilar tritt nur der Unterschied auf, dass der Localeinfluss des Magnetometers jetzt den Erdmagnetismus abschwächt, und dass der Factor 2 nun wegfällt. Man hat also:

$$(1) \quad H \cdot f i, \text{ bez. } H \cdot M = \frac{D \sin \alpha}{\cos \alpha \left(1 - \frac{x}{a^3}\right)}.$$

Das vom Bifilargalvanometer auf die Nadel ausgeübte Drehungsmoment beträgt (vgl. die Noten p. 760. 761 und § 6<sub>a</sub>):

$$\frac{f i \cdot M}{(a^2 + x^2)^{3/2}} (2 \cos \alpha \cos \varphi + \sin \alpha \sin \varphi) \left(1 - \frac{1}{3} \frac{x^2}{a^2}\right).$$



Setzt man diesen Ausdruck dem erdmagnetischen und Torsionsmoment  $HM'(1 + \Theta) \sin \varphi$  gleich, so kommt:

$$(2_a) \quad \frac{H}{f^2} = \frac{2 \cos \alpha + \sin \alpha \operatorname{tg} \varphi}{(a^2 + r^2)^{3/2} (1 + \Theta) \operatorname{tg} \varphi} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{a^2}\right).$$

Das Drehungsmoment vom Bifilarmagnetometer auf die Nadel beträgt<sup>1)</sup>:

$$\frac{MM'}{a^3} (2 \cos \alpha \cos \varphi + \sin \alpha \sin \varphi) \left(1 + \frac{1}{2} \frac{d^2}{a^2}\right) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{a^2}\right),$$

und wir erhalten wie oben:

$$(2_b) \quad \frac{H}{M} = \frac{2 \cos \alpha + \sin \alpha \operatorname{tg} \varphi}{a^3 (1 + \Theta) \operatorname{tg} \varphi} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{d^2}{a^2}\right) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{a^2}\right).$$

Durch Multiplication der Gleichungen (1) und (2<sub>a</sub>), bez. (1) und (2<sub>b</sub>) erhalten wir nach erlaubten Vereinfachungen die Intensität  $H$ ,

für die bifilargalvanische Methode:

$$H^2 = \frac{2D}{(a^2 + r^2)^{3/2} (1 + \Theta) \operatorname{tg} \varphi} \frac{\sin \alpha}{(1 + \frac{1}{2} \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \varphi)} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{a^2} + \frac{\kappa}{a^3}\right);$$

für die bifilarmagnetische Methode:

$$H^2 = \frac{2D}{a^3 (1 + \Theta) \operatorname{tg} \varphi} \frac{\sin \alpha}{(1 + \frac{1}{2} \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \varphi)} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{d^2}{a^2} - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{a^2} + \frac{\kappa}{a^3}\right).$$

Soll der magnetische Polabstand  $d$  durch einen Versuch bestimmt werden, so geschieht dies durch Beobachtung aus zwei Entfernungen. Der p. 769 für  $\frac{3}{8} d^2$  gegebene Ausdruck stellt hier den Werth  $-\frac{1}{2} d^2$  dar.

Würzburg, September 1882.

1) Vgl. z. B. Kohlrausch, Leitfaden etc. 4. Aufl. p. 268.

## II. *Die Reduction der Siemens'schen Einheit auf absolutes Maass; von E. Dorn.*

Zu einer Zeit, als von absoluten Widerstandsmessungen erst die Arbeiten von Hrn. W. Weber, der Commission der British Association, von Hrn. Kohlrausch, Hrn. Lorenz und Hrn. H. F. Weber vorlagen, fasste ich den Plan, mich selbst mit der Aufgabe zu beschäftigen.

Die Anfertigung der Apparate und einige Unfälle verzögerten die Anstellung der definitiven Messungen bis zum Frühjahr 1881, und meine persönlichen Verhältnisse erlaubten mir erst vor kurzem die Reduction der Beobachtungen zu vollenden.

Inzwischen ist nun eine grosse Zahl von Arbeiten über denselben Gegenstand erschienen; ferner hat der electriche Congress zu Paris im Herbst 1881 beschlossen, eine internationale Commission mit der Darstellung des „Ohm“ durch die Länge einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt zu beauftragen.

Trotzdem habe ich mich entschlossen, meine Resultate mitzutheilen, und zwar in einer Form, welche ein Urtheil über die angewandte Methode und ihre Durchführung gestattet. Denn einmal meine ich, dass die sorgfältige Ausarbeitung und Prüfung einer neuen Combination auf diesem Gebiet immer einen gewissen Werth behält; andererseits scheint mir mein Verfahren einige Vorzüge zu besitzen und dürfte insbesondere eine willkommene Ergänzung zu der von Hrn. Kohlrausch benutzten zweiten Weber'schen Methode sein.

Die einzigen auszumessenden Drahtwindungen sind die wenigen, nur eine Lage bildenden Umgänge einer Tangentenbussole von grossen Dimensionen, die frei und offen da liegen, sodass die Messung sich mit aller wünschenswerthen Schärfe anstellen und jederzeit wiederholen lässt, wodurch alle von Hrn. G. Wiedemann gegen die Ausmessung von Drahtrollen erhobenen Bedenken<sup>1)</sup> in Wegfall kommen.

1) G. Wiedemann, Electrotechn. Zeitschr. Jahrg. 3. p. 260. 1882. S. daselbst auch die Literatur.

Der Einfluss des Extrastromes auf das Endresultat übersteigt nicht 0,1 Proc., ferner braucht man kein astatisches Nadelpaar, sondern kann einen einzelnen kräftigen Magnet verwenden, der eine grössere Garantie der Beständigkeit gewährt und insbesondere die Bestimmung des Trägheitsmomentes erleichtert.

Die Hauptschwäche hat die Methode mit der von Hrn. Kohlrausch angewandten zweiten Weber'schen gemeinsam, nämlich dass die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus quadratisch in das Resultat eingeht. Während aber bei Hrn. W. Weber dieselbe im Zähler steht<sup>1)</sup>, kommt sie bei mir in den Nenner, sodass eine abwechselnde Verwendung beider Methoden an demselben Orte eine Elimination des Erdmagnetismus erlauben würde.

Diese angedeutete Combination wird dadurch noch erleichtert, dass beiden Methoden der grösste Theil der Apparate gemeinsam ist.

Ich darf ferner wohl die Versicherung hinzufügen, dass ich bei der Anstellung und Reduction der Beobachtungen keine Mühe gescheut habe, was durch die gute Uebereinstimmung der Resultate bestätigt wird. Die reducirten Messungen der Horizontalintensität weichen von ihrem Mittel um  $\frac{1}{6000}$  ab, die absoluten Werthe der Siemens'schen Einheit um weniger als  $\frac{1}{4000}$ .

Wo irgend möglich, bin ich bemüht gewesen, für jede der Messungen eine Controle zu finden.

#### Allgemeine Uebersicht.

Bezeichnet  $q$  das Drehungsmoment des Stromes 1 auf den Magnet des Galvanometers,  $K$  das Trägheitsmoment des Magnets,  $T_0$  seine Schwingungsdauer bei geöffnetem Multiplikator,  $\lambda$  und  $\lambda_0$  das logarithmische Decrement für den absoluten Widerstand  $w$  des Stromkreises und bei geöffnetem Multiplikator, so ist<sup>2)</sup>:

1) cf. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 6. p. 14. 1874.

2) l. c. p. 13.



$$(1) \quad q^2 = \frac{2wK}{T_0} \left[ \lambda \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} - \lambda_0 \right]. \dagger$$

Ist ferner die Ablenkung für den stationären Strom  $i$  in absolutem Winkelmaass  $\varphi$ , und setzt man:

$$(2) \quad \varphi = pi,$$

so ist für hinreichend kleine Ablenkungen  $p$  eine Constante, welche mit  $q$  durch die Gleichung zusammenhängt:

$$(3) \quad q = p \frac{\pi^2 K}{T_0^2} \cdot \dagger$$

Der Grundgedanke der Methode besteht nun darin,  $p$  durch Vergleichung mit einer Tangentenbussole zu bestimmen, wodurch die Methode als eine Modification der dritten Weber'schen charakterisirt wird.

Sei zu dem Ende die Tangentenbussole von  $\nu$  Windungen des mittleren Radius  $R$  in den Hauptstrom  $J$  eingeschaltet, welcher sich zwischen einem Widerstande  $w_n$  und dem das Galvanometer enthaltenden Zweige vom Gesamtwiderstande  $w_g$  theilt, sei  $H$  die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus und  $\Phi$  die Ablenkung der Tangentenbussole,  $\varphi$  die des Galvanometers, so ist:

$$(4) \quad J = \frac{HR}{2\pi\nu} \operatorname{tg} \Phi, \quad \dagger$$

$$(5) \quad i = \frac{w_n}{w_n + w_g} J,$$

Ist endlich der Werth des in (1) vorkommenden absoluten Widerstandes  $w$  in Siemens'schen Einheiten  $W$ , und ist 1 S.-E. =  $\sigma$  absoluten Einheiten, so ist  $w = W\sigma$ , und man erhält durch Elimination aus den Gleichungen (1) bis (5):

$$(6) \quad \sigma = \frac{2\pi^6 \nu^2}{H^2 R^2} \frac{\varphi^2}{\operatorname{tg}^2 \Phi} \left( \frac{w_g + w_n}{w_n} \right)^2 \frac{K}{T_0^2 W} \left[ \lambda \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} - \lambda_0 \right]. \dagger$$

Diese Gleichung zeigt deutlich, wie  $\sigma$  von den einzelnen Grössen abhängt, und welche Messungen vorzunehmen sind.

Vor Beginn der Beobachtungen ist  $H$  für den Ort des Magnets der Tangentenbussole zu bestimmen und

$\dagger$  an einer Formel bedeutet, dass dieselbe später durch eine strengere ersetzt werden wird.

hieraus der während derselben geltende Werth abzuleiten, ebenso sind  $R$  und  $K$  vorgängig zu ermitteln. Von Widerständen braucht man das Verhältniss von  $w_n$  und  $w_g$ ,  $W$  aber in S.-E. Die eigentliche Beobachtung zerfällt in die Vergleichung des Galvanometers mit der Tangentenbussole, die Bestimmung der Schwingungsdauer und der Dämpfungen.

Die noch anzubringenden Correctionen beziehen sich auf die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und Dämpfung des Galvanometers von der Amplitude, den Einfluss des Extrastroms (und selbstverständlich die Berücksichtigung der Nadelnlänge etc. bei der Tangentenbussole.)

Infolge dieser Correctionen ist die Formel (6) für die definitive Berechnung nicht verwendbar, welche sich vielmehr angemessener Weise nach den einzelnen Theilen der Beobachtungen gliedern wird.

Formeln. Um die Angabe der Beobachtungsergebnisse in gedrängter Form zu ermöglichen, will ich einige theoretische Erörterungen und Formeln vorausschicken.

Erdmagnetismus. Wie bei der Gauss'schen Methode der im Hauptmagnet während der Schwingungsbeobachtungen durch die Horizontalcomponente inducirte Magnetismus in Rechnung zu ziehen ist, hat Hr. W. Weber<sup>1)</sup> gelehrt. Ich will seine Untersuchung erweitern durch Berücksichtigung der Quermagnetisirung, was den Betrag der Correction um ca. 10 Proc. herabsetzt. Wie üblich, substituire ich für den cylindrischen Magnet ein verlängertes Rotationsellipsoid von demselben Volumen  $V$ , dessen Rotationsaxe  $c$  zur Queraxe  $a = b$  im Verhältniss der Länge zum Durchmesser des Cylinders steht. Ist  $z$  der Magnetaxe parallel,  $x$  horizontal senkrecht dagegen,  $Z$  und  $X$  die Componenten der äusseren magnetisirenden Kraft nach diesen Axen,  $\kappa$  die Neumann'sche Magnetisirungsconstante, so sind die Componenten des inducirten Momentes<sup>2)</sup>:

$$(7) \quad \alpha X = \frac{\kappa V}{1 + \kappa L} X,$$

1) W. Weber, Abh. d. k. Ges. der Wiss. z. Göttingen. 6. p. 3. 1856.

2) cf. z. B. Maxwell, Electricity and Magnetism. 2. p. 65. 1873.  
Ein in  $L$  befindlicher Druckfehler ist hier corrigirt.



$$(7') \quad \gamma Z = \frac{xV}{1+xN} Z,$$

wo, wenn (7'')  $a = b = c\sqrt{1-e^2}$ ,

$$(8) \quad L = 2\pi \left( \frac{1}{e^2} - \frac{1-e^2}{2e^3} \log \frac{1+e}{1-e} \right),$$

$$(8') \quad N = 4\pi \left( \frac{1}{e^2} - 1 \right) \left( \frac{1}{2e} \log \frac{1+e}{1-e} - 1 \right).$$

Bei einer Ablenkung  $\psi$  des Magnets ist nun  $Z = H \cos \psi$ ,  $X = H \sin \psi$ , und das Drehungsmoment wegen des inducirten Magnetismus:

$$-(\gamma - \alpha) XZ = -H \sin \psi (\gamma - \alpha) H \cos \psi,$$

d. h. das permanente Moment  $\mathfrak{M}$  des Hauptmagnets ist zu vermehren um  $(\gamma - \alpha) H \cos \psi$ , worin es wegen der Kleinheit von  $\psi$  noch erlaubt ist,  $\cos \psi$  durch 1 zu ersetzen.

Demgemäss ergeben die Schwingungsbeobachtungen, wenn  $\mathfrak{T}$  die Schwingungsdauer für unendlich kleine Bogen,  $\mathfrak{R}$  das Trägheitsmoment,  $\Theta$  das Torsionsverhältniss bedeutet:

$$(9) \quad H\mathfrak{M} = \frac{\pi^2 \mathfrak{R}}{\mathfrak{T}^2 \left( 1 + \frac{\gamma - \alpha}{\mathfrak{M}} H \right) (1 + \Theta)}.$$

Ist  $\gamma H/\mathfrak{M}$  bestimmt, wozu ich mich des zweiten Verfahrens von Hrn. W. Weber<sup>1)</sup> bediente, so erlaubt die Formel (7') zunächst  $x$  zu berechnen, woraus nach (7)  $\alpha H/\mathfrak{M}$  folgt.

Für die Ablenkungsbeobachtungen hat man, wenn der um  $l$  und  $l'$  entfernte Hauptmagnet in der ersten Hauptlage den Hilfsmagnet um  $\psi$  und  $\psi'$  ablenkt, und  $\Theta_1$  das Torsionsverhältniss des letzteren ist:

$$(10) \quad \frac{\mathfrak{M}}{H} = \frac{1}{2} \frac{l^2 \operatorname{tg} \psi - l'^2 \operatorname{tg} \psi'}{(l^2 - l'^2) (1 + \Theta_1)},$$

woran wegen des inducirten Magnetismus keine Correction anzubringen ist.

(Anmerk. Ich habe den Einfluss des durch den Erdmagnetismus und durch den Strom in dem etwa vorhandenen Multiplicator inducirten Magnetismus für eine Reihe von Fällen untersucht. Hier sei nur bemerkt, dass der Fehler durch Vernachlässigung desselben in der absoluten Wider-

1) l. c. p. 18. Anm.



standsmessung von Hrn. Kohlrausch wie in meiner eigenen etwa auf  $\frac{1}{10000}$  zu schätzen ist.)

Da es sich bei meinen Beobachtungen nur um den Mittelwerth des Erdmagnetismus während  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden handelt, so genügte, um die Variationen in Rechnung zu ziehen, die Beobachtung der Schwingungsdauer eines zweiten Magnets, der meistens der Galvanometermagnet selbst war.

Hierbei muss auf die Aenderung des magnetischen Momentes und des Trägheitsmomentes mit der Temperatur  $\vartheta$  Rücksicht genommen werden. Ist  $\kappa$  der Temperaturcoefficient des Trägheitsmomentes,  $\mu$  der des Nadelmagnetismus,  $\tau$  der Torsionscoefficient des Drahtes (sodass, wenn  $\Theta'$  das Torsionsverhältniss,  $\tau = MH\Theta'$ ), so ist:

$$(11) \quad T_0^2 = \frac{\pi^2 K^0 (1 + \kappa \vartheta)}{HM^0 (1 - \mu \vartheta) + \tau}.$$

Hieraus folgt zunächst, dass bei einer Normaltemperatur  $\vartheta_1$  (und derselben Horizontalintensität) die Schwingungsdauer in hinreichender Näherung gewesen wäre:

$$(12) \quad T_1 = T_0 + \frac{T_0}{2} \left( \kappa + \frac{\mu}{1 + \Theta'} \right) (\vartheta_1 - \vartheta).$$

Sind ferner die zu  $H$  und  $H + \Delta H$  gehörigen reducirten Schwingungsdauern  $T_1$  und  $T_1 + \Delta T_1$ , so genügt die Relation:

$$(13) \quad \Delta H = -2 \Delta T_1 \frac{H}{T_1} (1 + \Theta').$$

Endlich kann man auf der rechten Seite von (13) und im zweiten Term rechts in (12) für  $H$ ,  $T_1$ ,  $T_0$  genäherte Werthe benutzen.

Tangentenbussole. Aus der Ablenkung  $\Phi$  der Tangentenbussole wurde die Stromstärke  $J$  nach der bekannten Formel erhalten<sup>1)</sup>:

$$(14) \quad J = \frac{HR(1+\Theta'')}{2\pi\nu} \left( 1 + \frac{1}{8} \frac{b^2}{R^2} - \frac{1}{12} \frac{h^2}{R^2} - \frac{3}{16} \frac{l^2}{R^2} \right) \left( 1 + \frac{15}{16} \frac{l^2}{R^2} \sin^2 \Phi \right) \operatorname{tg} \Phi,$$

wo  $b$  die Breite,  $h$  die Höhe der Windungen (resp. des Kupfer- ringes)  $l$  den Abstand der Pole des Magnets,  $\Theta''$  das Torsionsverhältniss,  $R$  den mittleren Radius und  $\nu$  die Zahl der Windungen bedeutet.

1) cf. Kohlrausch, Prakt. Phys. 4. Aufl. p. 187. 1880.

Galvanometer. Für die Aufgabe der Centrirung des Galvanometers und die Reduction seiner Ablenkung und Dämpfung auf unendlich kleine Amplituden gewährte mir eine sehr werthvolle Unterstützung die Arbeit von Hrn. K. Schering<sup>1)</sup>, aus der ich mit veränderter Bezeichnung das hier Nothwendige entnehme.

Der Winkel  $\chi$  werde von der Symmetrielage (der Ebene der Windungen des Multiplicators) aus gerechnet, und es sei, wenn  $q$  in seiner Abhängigkeit von  $\chi$  mit  $Q(\chi)$  bezeichnet wird:

$$(15) \quad F(\chi) = \frac{1}{2Kw} Q^2(\chi) = \frac{1}{T_0} \left[ \lambda \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} - \lambda_0 \right],$$

so wird mit Vernachlässigung höherer Potenzen von  $\chi$  gesetzt werden können:

$$(16) \quad F(\chi) = F_0(1 - \xi' \chi^2); \quad Q(\chi) = q_0(1 - \frac{1}{2}\xi' \chi^2).$$

Der Magnet bilde in seiner natürlichen Ruhelage einen Winkel  $\delta$  mit der Symmetrieebene,  $\varphi$  werde von der Ruhelage gezählt, und es seien für die Werthe 0,  $+\varphi$ ,  $-\varphi$  desselben die Grössen  $T_0$ ,  $\lambda$ ,  $\lambda_0$  beobachtet.

Die mit Hülfe derselben berechneten Werthe von  $F$  seien,  $F(\delta) = F_1$ ,  $F(\varphi + \delta) = F_2$ ,  $F(\varphi - \delta) = F_3$ , wo  $F_1 > F_3 > F_2$ , so ist, wenn der Kürze wegen noch:

$$s = 1 - \frac{F_2 + F_3}{2F_1},$$

gesetzt wird:

$$(17) \quad \delta = \frac{\varphi}{2s} \frac{F_2 - F_3}{2F_1}, \quad \xi' = \frac{s}{\varphi^2} \frac{1}{1 + s \frac{\delta^2}{\varphi^2}}, \quad F_0 = F_1 \left( 1 + s \frac{\delta^2}{\varphi^2} \right).$$

Nachdem  $\delta$  so ermittelt, sei der Multiplicator so gedreht, dass jetzt die Ruhelage und Symmetrielage zusammenfallen. Die Grösse  $p$  wird dann als Function von  $\varphi$  die Form besitzen:

$$(18) \quad P(\varphi) = p_0(1 - \eta' \varphi^2):$$

Erzeugt nun ein Strom  $i$  die Ablenkung  $\varphi$ , so ist gemäss der Bedeutung von  $Q(\varphi)$ :

$$HM \sin \varphi + \tau \varphi = i Q(\varphi),$$

1) Schering, Wied. Ann. 9. p. 287. 1880.

sodass:  $P(\varphi) = \frac{\varphi}{i} = \frac{\varphi Q(\varphi)}{HM \sin \varphi + i \varphi},$

was nach Einsetzen von (16) und Entwicklung liefert:

$$(19) \quad P(\varphi) = \frac{q_0}{HM(1+\Theta')} \left\{ 1 - \left( \frac{1}{2} \xi' - \frac{1}{6(1+\Theta')} \right) \varphi^2 \right\}.$$

Die Vergleichung mit (18) gibt:

$$(20) \quad p_0 = \frac{q_0}{HM(1+\Theta')} = \frac{q_0 T_0^2}{\pi^2 K},$$

mit (3) übereinstimmend, ferner:

$$(21) \quad \eta' = \frac{1}{2} \xi' - \frac{1}{6(1+\Theta')}.$$

Ausser der Bestimmung von  $\eta'$  nach (21) mit Hülfe von  $\xi'$  habe ich dasselbe auch direct aus Ablenkungsbeobachtungen ermittelt. Ist nämlich:

$$p_1 = p_0(1 - \eta' \varphi_1^2), \quad p_2 = p_0(1 - \eta' \varphi_2^2),$$

so folgt:

$$(22) \quad \eta' = \frac{p_1 - p_2}{p_0(\varphi_2^2 - \varphi_1^2)}.$$

Es ist bequemer, zunächst nicht  $p$ , sondern  $pH$  zu berechnen, welches, wie leicht ersichtlich, von den Variationen des Erdmagnetismus nahezu unabhängig ist. Sei bei der p. 775 beschriebenen Stromverzweigung  $\varphi$  die beobachtete Ablenkung des Galvanometers,  $J$  die Stromstärke der Tangentenbussole im Stammstrom, so ist:

$$(23) \quad pH = \frac{\varphi H w_g + w_n}{J w_n}.$$

Wenn  $n$  die den Bogen proportional gemachten Scalentheile bedeutet, sodass bei einer Entfernung  $r$  des Spiegels von der Scala  $\varphi = n/2r$ , so kann gesetzt werden:

$$(24) \quad pH = p_0 H - \eta n^2, \quad \text{wo}$$

$$(25) \quad \eta = \frac{\eta' p_0 H}{4r^2}.$$

In dieser Gestalt sind die Formeln unten benutzt.

Zur Reduction der logarithmischen Decremente auf unendlich kleine Amplituden bei richtig centrirtem Multiplicator gibt Hr. Schering<sup>1)</sup> folgende Formeln. Sei  $\mathcal{A}$  das logarithmische Decrement für unendlich kleine Amplituden

1) l. c. p. 472.



$\lambda_1$  das aus zwei successiven Elongationen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  berechnete, so ist mit Vernachlässigung von  $\varphi^4$ :

$$(26) \quad \lambda_1 = \log \operatorname{nat} \frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \mathcal{A} (1 - S_2 \varphi_1^2), \quad \text{wenn:}$$

$$(27) \quad S_2 = \frac{1}{8} \frac{1 - e^{-2\mathcal{A}}}{\mathcal{A}} S_2^*,$$

$$(28) \quad S_2^* = \frac{4m_1 (7\mathcal{A}^2 + \pi^2) - n_1 (23\mathcal{A}^2 + 11\pi^2)}{\mathcal{A}^2 + 4\pi^2},$$

$$(29) \quad m_1 = \frac{\xi'}{1 + \frac{\lambda_0}{T_0 F_0}}, \quad n_1 = \frac{1}{6(1 + \Theta')}.$$

Ich habe nun aber die logarithmischen Decremente nicht aus zwei successiven Elongationen, sondern aus zwei successiven Bogen bestimmt. In diesem Falle hat man, wie eine einfache Rechnung zeigt, mit demselben Grade der Näherung:

$$(30) \quad \mathcal{A} = \log \operatorname{nat} \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{\varphi_2 + \varphi_3} + \Sigma_2 (\varphi_1 + \varphi_2)^2,$$

worin:

$$(31) \quad \Sigma_2 = \frac{1}{8} \frac{(1 - e^{-\mathcal{A}})(1 + e^{-3\mathcal{A}})}{(1 + e^{-\mathcal{A}})^2} S_2^*.$$

Will man endlich mit briggischen Logarithmen und Scalentheilen (den Bogen proportional gemacht) rechnen, so ist zu setzen:

$$(32) \quad \mathcal{A}' = \log \operatorname{brigg} \frac{n_1 + n_2}{n_2 + n_3} + \Sigma_2' (n_1 + n_2)^2,$$

$$(33) \quad \Sigma_2' = \frac{0,43429 \cdot \Sigma_2}{4r^2}.$$

Im Correctionsterm darf man noch statt  $\mathcal{A}$  überall  $\lambda$  einführen, was erst die Terme der vierten Ordnung beeinflusst.

Da  $F_0$  nach seiner Bedeutung ( $F_0 = q_0/2Kw$ ) dem Widerstande umgekehrt proportional ist, so ist  $m_1$  ebenfalls von demselben abhängig. Eine Vernachlässigung dieses Umstandes würde aber meistens keinen merklichen Fehler erzeugen.

Die Formel für die Berücksichtigung des Extrastroms hatte ich ursprünglich auf einem anderen Wege abgeleitet; ich gelange aber zu einer kürzeren Darstellung, wenn ich mich auf die Untersuchung von Maxwell stütze.<sup>1)</sup>

1) Maxwell, Electricity and Magnetism. 2. p. 363. 1873.

Sei  $\Pi$  der Coëfficient der Selbstinduction,  $\lambda_0$ ,  $T_0$ ;  $\lambda$ ,  $T$  logarithmisches Decrement und Schwingungsdauer für den geöffneten und geschlossenen Multiplicator, und werde gesetzt:

$$\omega_0 = \frac{\pi}{T_0}, \quad \alpha_0 = \frac{\lambda_0}{T_0}; \quad \omega = \frac{\pi}{T}, \quad \alpha = \frac{\lambda}{T},$$

so sind die Gleichungen (14) und (15) von Maxwell in meiner Bezeichnung:

$$(34) \quad q^2 = 2wK(\alpha - \alpha_0) \left[ 1 - \frac{\Pi}{2w} \left( 3\alpha - \alpha_0 - \frac{\omega^2 - \omega_0^2}{\alpha - \alpha_0} \right) \right],$$

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{l} q^2 [\alpha^2 + \omega^2 - \alpha_0^2 - \omega_0^2] \\ = \Pi K [(\alpha - \alpha_0)^4 + 2(\alpha - \alpha_0)^2(\omega^2 + \omega_0^2) + (\omega^2 - \omega_0^2)^2]. \end{array} \right.$$

Die Gleichung (35) ist als zur Bestimmung von  $T$  dienend aufzufassen.

Die gewöhnlichen Formeln, in denen der Einfluss der Selbstinduction vernachlässigt ist, erhält man hieraus für  $\Pi = 0$ :

$$(36) \quad q^2 = 2wK(\alpha_1 - \alpha_0),$$

$$(37) \quad \omega_1^2 - \omega_0^2 = \alpha_0^2 - \alpha_1^2,$$

wo der Index 1 den ersten Näherungswerth andeutet. Diese Formeln führen nach Substitution der Werthe von  $\alpha$  und  $\omega$  und Elimination von  $T$  auf (1).

Wenn zum Zwecke einer weiteren Annäherung  $\alpha = \alpha_1 + \delta\alpha$ ,  $\omega = \omega_1 + \delta\omega$  gesetzt wird, so ist zunächst infolge der Definitionsgleichungen:

$$\delta\omega = \frac{\omega_1}{\alpha_1} \delta\alpha.$$

Da nur erste Potenzen von  $\Pi$  berücksichtigt werden sollen, so kann man zur Berechnung von  $\delta\alpha$  in (35) rechts statt  $\alpha$  und  $\omega$ :  $\alpha_1$  und  $\omega_1$  schreiben und erhält leicht nach einigen Reductionen:

$$\delta\alpha = \frac{2\Pi K}{q^2} \alpha_1 (\alpha_1 - \alpha_0)^2,$$

oder mit Benutzung von (36):

$$(38) \quad \delta\alpha = \frac{\Pi}{w} \alpha_1 (\alpha_1 - \alpha_0).$$

Setzt man endlich in (34) im ersten Factor  $\alpha = \alpha_1 + \delta\alpha$ , in dem Terme mit  $\Pi$  aber einfach  $= \alpha_1$ , so kommt schliesslich:

$$(39) \quad \begin{cases} q^2 = 2wK(\alpha_1 - \alpha_0) \left(1 - \frac{\Pi}{w} \alpha_1\right)^1 \\ = \frac{2wK}{T_0} \left[ \lambda \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} - \lambda_0 \right] \left[ 1 - \frac{\Pi \lambda}{w T_0} \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} \right], \end{cases}$$

oder wenn man noch  $\Pi \lambda_0$  fortlässt und für  $w: \sigma W$  schreibt:

$$(40) \quad q^2 = \frac{2K\sigma W}{T_0} \left[ \lambda \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} - \lambda_0 - \frac{\Pi \lambda^2}{w T_0} \frac{\pi^2}{\pi^2 + \lambda^2} \right].$$

Zum Zwecke der experimentellen Bestimmung des Coëfficienten der Selbstinduction  $\Pi$  wurde das Galvanometer mit festgelegtem Magnet in den Zweig 1 der beifolgend schematisch dargestellten Brückencombination eingeschaltet, deren übrige Zweige keine merkliche Selbstinduction besaßen.

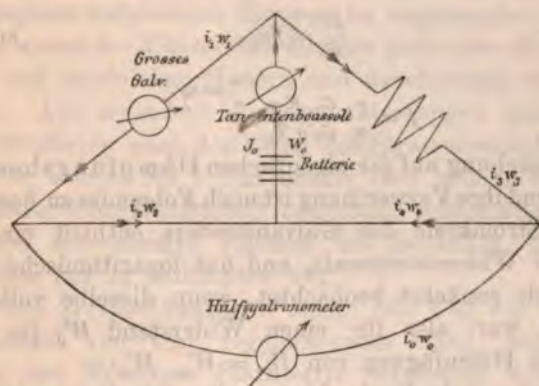


Fig. 1.

Aus dem mit Hülfe einer Tangentenbussole gemessenen Stammstrom  $J_0$  folgt, wenn  $i_0 = 0$ :

$$(41) \quad i_1 = \frac{J_0 (w_3 + w_4)}{(w_1 + w_2 + w_3 + w_4)}.$$

Bei Unterbrechung des Stammstromes entsteht im Zweige 1 eine electromotorische Kraft des Integralstromes  $\Pi i_1$ , und von dem Integralstrom geht durch das Hülfsgalvanometer:

1) In der entsprechenden Gleichung (17) bei Maxwell (l. c. p. 363) muss  $2L$  durch  $L$  ersetzt werden. Maxwell hat übersehen, dass auch wegen  $\alpha$  ein Term der Ordnung  $L$  erscheint.



$$(42) \quad i_o' = \frac{II i_1 (w_2 + w_4)}{(w_1 + w_3) (w_2 + w_4) + w_0 (w_1 + w_2 + w_3 + w_4)},$$

worin  $i_1$  aus (41) zu entnehmen ist.

$i_o'$  ist nun proportional dem Ausschlag  $n_o'$  des Hülfsgalvanometers, also  $i_o' = f n_o'$ , und um  $i_o'$  in absolutem Maasse zu erhalten, wurde dasselbe mit dem Hauptgalvanometer verglichen. Dieselbe electromotorische Kraft  $E$ , (erzeugt durch Herausziehen eines Magnets aus einer Spirale), ergebe am ersteren eine Elongation von  $n_o$  Scalentheilen bei einem Widerstande  $\bar{\omega}_0$  des Stromkreises, bei letzterem  $\varphi_1$  in absolutem Winkelmaass bei dem Widerstande  $\bar{\omega}_1$ , so ist nach bekannten Formeln:

$$\frac{E}{\bar{\omega}_1} = \varphi_1 \frac{K\pi}{q T_0} e^{\frac{\lambda}{\pi} \arctg \frac{\pi}{\lambda}};$$

da ferner:

$$\frac{E}{\bar{\omega}} = f n_o,$$

so folgt:

$$(43) \quad f = \frac{\varphi_1 \bar{\omega}_1 K\pi}{n_o \bar{\omega}_0 q T_0} e^{\frac{\lambda}{\pi} \arctg \frac{\pi}{\lambda}}.$$

In Beziehung auf die eigentlichen Dämpfungsbeobachtungen und ihre Verwerthung ist noch Folgendes zu bemerken.

Der Stromkreis des Galvanometers enthielt eine Siemens'sche Widerstandsscala, und das logarithmische Decrement wurde zunächst beobachtet, wenn dieselbe vollständig gestöpselt war: also für einen Widerstand  $W_g$  (in S.-E.), dann nach Hinzufügung von  $W_* = W_1, W_2 \dots$ .

Für eine jede Beobachtungsreihe ist die in (40) vorkommende Grösse:

$$(44) \quad \Omega = W \left[ \lambda \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} - \lambda_0 - \frac{II \lambda^2}{w T_0} \frac{\pi^2}{\pi^2 + \lambda^2} \right] = (W_g + W_*) C_*$$

constant, und der Werth von  $\Omega$  wurde nebst dem Werthe von  $W_g$  nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Gleichungen:

$$(45) \quad \Omega - W_g C_0 = 0, \quad \Omega - W_g C_1 = W_1 C_1 \text{ etc.},$$

ermittelt. Ich erlangte dadurch den Vortheil, die stark mit der Temperatur variirende Grösse  $W_g$  nicht jedesmal durch eine besondere Widerstandsmessung bestimmen zu müssen.

Die Berechnung einer Beobachtungsreihe geschah nun so: aus den beobachteten log. Decr. wurden die

in (44) definirten Grössen  $C_0, C_1 \dots$  erhalten, nachdem dann aus (45)  $\Omega$ , aus (23) und (24)  $p_0 H$ , aus (12) und (13)  $H$  berechnet war, folgte:

$$(46) \quad q_0 = \frac{\pi^2 (p_0 H) K}{H T_0^2},$$

$$(47) \quad \sigma = \frac{q^2 T_0}{2 K \Omega} = \frac{\pi^4 (p_0 H)^2 K}{2 T_0^3 H^2 \Omega},$$

Mit Rücksicht auf die Berechnung von  $H$  aus  $T_0$  folgt, dass ein Fehler in  $T_0, K, \Omega$  mit dem einfachen Betrage, ein Fehler in  $H$  und  $(p_0 H)$  aber mit dem doppelten in das Endresultat eingeht.

#### Die Beobachtungsdata.

Der Ort der Beobachtungen war ein grosses, eine Treppe hoch gelegenes unheizbares Zimmer im sogenannten Convictgebäude, einem der Universität Breslau gehörigen ehemaligen Kloster mit sehr dicken Mauern und durchgängig gewölbten Räumen. Alle irgendwie wichtigen Messungen sind in den Universitätsferien nach Aufhören des Strassenverkehrs meist von 9 Uhr abends bis 1 Uhr nachts (nur wenige an Feiertagen während der Kirchenzeit) angestellt, sodass eine Störung weder von den übrigen Räumen des Gebäudes, noch von der Strasse her zu befürchten war.

Zu den Zeitmessungen diente eine Uhr mit Compensationspendel von sehr regelmässigem Gang, welche mit der Uhr der Breslauer Sternwarte verglichen wurde und im Mittel täglich 5,3 Secunden zurückblieb.

Der zu den Wägungen gebrauchte Gewichtssatz war mit der Hauptnormale des Breslauer Eichamts verglichen; ebenso sind sämtliche Längenmessungen direct, oder durch Vermittelung eines Meters von Perreaux, auf die dortige Hauptnormale bezogen, mit Ausnahme einiger nachträglicher Bestimmungen, denen ein in meinem Privatbesitz befindlicher Meterstab zu Grunde liegt, für dessen Berichtigung ich Hrn. Dr. Pernet in Sèvres zu Dank verpflichtet bin.

Die Gesamtlänge der beiden auf dicke Spiegelglasstreifen geklebten Scaln betrug bei 12° I. 0,99477 m, II. 0,99178; ihre 0,25 mm nicht erreichenden Theilfehler waren von 50 zu 50 mm bestimmt, was genügte, da der



Fehler eines solchen Intervalles von 50 mm nur selten 0,07 mm erreichte.

Die Messung des Scalenabstandes geschah durch Verschiebung des Perreaux'schen Meters unter zwei Mikroskopen mit Fadenkreuz (analog dem Verfahren bei der geodätischen Basismessung) indem die letzten Stücke bis zum Spiegel, resp. dem von der Scala herabhängenden Loth durch Anschieben eines aufgelegten Glasmaassstabes erhalten wurden. Bei dieser Operation bewegte ich mich auf einer starken Bohle, deren Stützpunkte hinreichend weit jenseits der Enden der zu messenden Linie lagen. Die so erreichbare Genauigkeit ist sehr erheblich; wiederholte Messungen differirten kaum um 0,1 mm. Die Glasdicken sind in bekannter Weise in Rechnung gezogen.

Um die Festigkeit der Aufstellung der Fernrohr und Scala tragenden Tische zu prüfen, habe ich mehrfach auf letzterer eine Nadel aufrecht befestigt und mit einem stark vergrößernden Fernrohr in der Richtung der Scala und senkrecht dagegen beobachtet, während eine andere Person abwechselnd den Platz des Beobachters einnahm und sich entfernte, oder die zur Messung des Scalenabstandes dienenden Dreifüsse hingesezt und fortgenommen wurden. Ich habe keine Verrückung wahrgenommen, obwohl 0,1 mm mir nicht hätte entgehen können.

Es sei noch erwähnt, dass zur Vermeidung von Temperaturschwankungen während der Beobachtungen nie Gas gebrannt wurde, und zur Scalenbeleuchtung Petroleumlampen oder Stearinkerzen Verwendung fanden.

Die Beobachtungen wurden so angeordnet, dass Reihen von mehreren galvanometrischen Messungen mit Bestimmungen des Erdmagnetismus abwechselten, und zwar wurde für die letzteren das Magnetometer genau an die Stelle gesetzt, welche vorher die Tangentenbussole einnahm. Die Spiegel waren so gestellt, dass am Fernrohr nichts geändert zu werden brauchte.

Erdmagnetismus. Wegen der Wichtigkeit der Bestimmung der Horizontalintensität ist das Eingehen in De-



tails unvermeidlich; zunächst folge eine kurze Beschreibung des benutzten Meyerstein'schen Magnetometers.

Ein an der Zimmerdecke befestigter Messingdraht trug den Torsionskreis, den Spiegel und das Schiffchen, in dessen *Y*-Lager der Haupt- und Hülfsmagnet mit Nuthen eingelegt werden konnte.

Die übrigen Theile des Magnetometers standen darunter auf einem langen Tisch. Ein mit drei Stellschrauben versehenes Fussbrett trug um einen Zapfen drehbar eine Serpentinausscheibe, über welcher sich ein solider Messingbügel erhob mit einer Durchbohrung zum Durchlassen des Verbindungsstückes zwischen Spiegel und Schiffchen. Der Bügel diente zugleich zum Festhalten eines Holzkastens als Schutz gegen Luftströmungen.

Nach aussen hatte der Bügel zwei starke horizontale Ansätze, auf welche solide Messingröhren aufgesteckt werden konnten. Dieselben wurden horizontal gerichtet und sorgfältig in die Richtung Ost — West gebracht. An vier Stellen hatten die Röhren auf der Oberseite kleine Löcher, in welche ein Stift auf der Unterseite des sattelförmigen, oben mit zwei *Y*-Lagern für die Nuthen des Hauptmagnets versehenen Magnetträgers passte, der sich genau der Röhre anschmiegte.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auf die Vermeidung magnetischer Localeinflüsse verwendet. Aus diesem Grunde ist bei den Ablenkungsbeobachtungen nicht der dem Instrument beigegebene Dämpfer benutzt. Der Tisch, worauf das Magnetometer stand, war bei sorgfältiger Untersuchung eisenfrei gefunden. Dass der Messingbügel und die seitlichen Röhren in ihrer zum Magnet transversalen Stellung denselben auch nicht beeinflussten, wurde zunächst durch Vorversuche mit einem anderen Magnet wahrscheinlich gemacht; ferner wurde die von der Variation der Horizontalcomponente befreite Schwingungsdauer beobachtet bei Anwesenheit der Messingtheile 21,6239 Sec., gleich darauf nach Entfernung derselben 21,6282 Sec. Die unbedeutende Differenz ist wahrscheinlich einer geringen Erwärmung des Magnets zuzuschreiben.

Der Hauptmagnet hatte eine Länge von 258,6 mm, einen Durchmesser von 20,6 mm und wog 681 852 mg, woraus sich beiläufig sein Trägheitsmoment  $= 3,817 \cdot 10^9 \text{ mg} \cdot \text{mm}^2$  ergibt. Der Temperaturcoefficient des magnetischen Momentes war 0,00088; das Torsionsverhältniss am 8. April 1881 0,02819, womit früher gefundene Werthe gut übereinstimmen.

Das Verhältniss des durch die Horizontalcomponente während der Schwingungsbeobachtungen inducirten longitudinalen Momentes zum permanenten ( $\gamma H/\mathfrak{M}$ ) erhielt ich in Breslau (12. Septb. 1880) nach dem zweiten Weber'schen Verfahren  $= 0,00699$ . Da hinreichend nahe  $\mathfrak{M} = 4,597 \cdot 10^7$ ,  $H = 1,94$ , ferner aus den oben angegebenen Dimensionen das Volumen des Magnets  $V = 8,616 \cdot 10^4 \text{ cmm}$ ,  $e = 0,99682$  (cf. 7'') folgt, so ergibt sich nach den Formeln (7) bis (8)  $L = 6,194$ ,  $N = 0,1790$ ,  $z = 2,864$ ,  $\alpha H/\mathfrak{M} = 0,000564$  und endlich  $(\gamma - \alpha)H/\mathfrak{M} = 0,00643$ . Für die Rechnung habe ich gesetzt:

$$\frac{(\gamma - \alpha)H}{\mathfrak{M}} = 0,00637,$$

indem ich die Aenderung der Magnetisirbarkeit mit der Temperatur in Rechnung zog. Eine mit anderen Hilfsmitteln in Darmstadt vorgenommene Untersuchung desselben Magnets ergab 0,00706 statt 0,00699.

Meine ursprüngliche Bestimmung des Trägheitsmomentes mit Hülfe von zwei 150 g Gewichten, welche an dem Schiffchen mit dünnen kurzen Seidenfäden aufgehängt wurden, ergab in Breslau bei  $12^\circ$   $\mathfrak{R} = 4,3566 \cdot 10^9 \text{ mg} \cdot \text{mm}^2$  und bei Wiederholung der Versuche in Darmstadt  $4,3537 \cdot 10^9$ . Für die Rechnung benutzt ist der etwa  $\frac{1}{5}$  Procent grössere Werth  $4,3640 \cdot 10^9$ , den ich nachträglich in Darmstadt erhielt, wohin mir Hr. Prof. Meyer den ganz unveränderten Apparat nachzusenden die Güte hatte.

Da mit dem alten Schiffchen die Zusatzgewichte nicht unverrückbar verbunden werden konnten, liess ich ein neues von der in Fig. 2 dargestellte Form anfertigen, auf dessen Stifte die Gewichte — durchbohrte Cylinder — aufgesteckt wurden. Ich bestimmte das Trägheitsmoment zunächst mit dem neuen Schiffchen, woraus sich das für das alte durch Vergleichung der Schwingungsdauer ergab.



Im Folgenden bezeichnet  $\mathfrak{R}$  und  $\mathfrak{T}$  das Trägheitsmoment und die Schwingungsdauer (für unendlich kleine Amplituden) für das alte Schiffchen,  $\mathfrak{R}'$  und  $\mathfrak{T}'$  die entsprechenden Grössen für das neue,  $\mathfrak{T}_1'$  die Schwingungsdauer mit Gewichten.

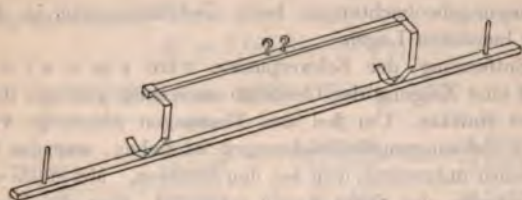


Fig. 2.

Es fanden zwei Paar Gewichte Anwendung. I. Masse 99999,7 mg für jedes Gewicht, äusserer Durchmesser 27,45, innerer 3,25 und 3,20. Hieraus Summe der Trägheitsmomente um die Cylinderaxe  $0,01910 \cdot 10^9$ . Die Schwerpunkte der Gewichte hatten bei  $5^\circ$  den Abstand  $300,028 \text{ mm}^1$ ), demgemäss vermehrt das Aufstecken der Gewichte das Trägheitsmoment bei  $5^\circ$  um  $\mathfrak{f} = 4,50083 \cdot 10^9 + 0,01910 \cdot 10^9 = 4,51993 \cdot 10^9$ . Für einen Grad ändert sich diese Grösse um  $0,000169 \cdot 10^9$ .

1) Wie auch im Text erwähnt, wurden die Schwingungsbeobachtungen mit Gewichten stets nach Drehung derselben um  $180^\circ$  wiederholt. Um die Entfernung der Schwerpunkte der Gewichte zu finden, wandte ich folgendes Verfahren an, welches auch dann brauchbar bleibt, wenn die Stifte nicht genau in die Bohrungen passen, wie dies bei den 200 g Gewichten der Fall war. Um den Kernpunkt des Stiftes wurde auf der Oberseite jedes Gewichtes mit einem feinen Zirkel ein Kreis beschrieben und mit einer feinen Nadel ein Durchmesser gezogen, wodurch auf einem Gewichte die Marken  $a_1 b_1$ , auf dem anderen  $a_2 b_2$  entstanden. Die beiden Durchmesser wurden in eine Gerade gebracht, beide Gewichte nach aussen gedrückt, Mikroskope mit Fadenkreuz auf die beiden links liegenden Marken  $a_1$  und  $a_2$  eingestellt, der Normalmaassstab substituiert und die Differenz bis zum nächsten Theilstrich durch das Ocularschraubenmikrometer des einen Mikroskopes gemessen. So wurde die Entfernung  $a_1 a_2 = a$  und zur Controle ebenso  $b_1 b_2 = b$  erhalten. Die Gewichte wurden nun um  $180^\circ$  gedreht, sodass  $a_1$  und  $a_2$  jetzt rechts lagen, nach innen gedrückt, und nun  $a'$  und  $b'$  gefunden. Selbstverständlich befanden sich bei



12. Februar 1882. Temp.  $5,2.t = 4,51996 \cdot 10^9$ .

$\bar{x}_1$	$\bar{x}'$	$\bar{x}_1$ (Gew. umgewandt)
33,5069	24,3875	33,5142
33,5058	24,3907	33,5170
Mittel 33,5064	24,3891	33,5156

den Schwingungsbeobachtungen beide Gewichte genau in den für die Messungen benutzten Lagen.

Die Entfernung der Schwerpunkte wäre  $\frac{1}{2}(a + a') = \frac{1}{2}(b + b')$ , wenn nicht eine Neigung der Gewichte nach aussen infolge der Biegung des Trägers eintrete. Um bei den Messungen identische Verhältnisse, wie bei den Schwingungsbeobachtungen zu haben, war der Träger bei ersteren ebenso unterstützt, wie bei den letzteren. Mit Hülfe von Marken auf der Oberseite der Stifte wurde constatirt, dass die Vergrößerung der Entfernung in der Höhe der Oberseite der 200 g Gewichte bei dem Aufsetzen derselben 0,113 mm betrug. Eine Controlmessung mit Hülfe von Spiegeln, die unter den Stiften an den Träger geklebt wurden, lieferte 0,112 mm. War der unbelastete Träger geradlinig, so ergab sich unter der Annahme, dass die Länge der Mittellinie des 3,8 mm dicken unteren Stabes unverändert blieb, dass die Entfernung der Schwerpunkte der 19,5 mm hohen Gewichte um 0,051 mm kleiner war, als  $\frac{1}{2}(a + a')$ . Die Correction bei 20,8 mm hohen 100 g Gewichten folgte ähnlich = 0,027 mm. Uebrigens änderte, wie bei der Form des Trägers zu erwarten, das Einlegen des Magnets nichts.

Die Details der Messungen sind folgende:

	100 g	200 g
$\frac{1}{2}(a + a')$	300,048	300,079
$\frac{1}{2}(b + b')$	300,054	300,080
Mittel	300,051	300,080
Wegen Biegung	-0,027	-0,051
	300,024	300,029
Theilfehlercorr.	-0,024	-0,024
	300,000	300,005

Nach Addition der Reduction auf  $5^\circ$ , resp.  $12^\circ$ , 0,028 und 0,065 ergeben sich die oben benutzten Längen: 300,028 und 300,070.

Die Mittelpunkte der Stifte waren nach einer directen Messung an der Basis entfernt um 300,001 mm. Die 100 g Gewichte passten gut, und in der That erhält man nach Addition von 0,027: 300,028 für dieselbe Entfernung, die oben 300,024 war. — Ueber die Aenderung des Torsionsverhältnisses durch Belastung habe ich in Darmstadt auch einige Beobachtungen gemacht. Bei einem Stahldraht von 0,16 mm Durchmesser war dasselbe 0,04234 und nahm durch Hinzufügung von 300 g um 0,00016, also etwa  $\frac{1}{8}$  Procent ab, und doppelt soviel, als der blossen Aenderung der Dimensionen durch die Belastung entsprechen würde.

Die Werthe  $\mathfrak{X}_1' = 33,5110$ ,  $\mathfrak{X}' = 24,3891$  geben für  $5,2^\circ$   $\mathfrak{R}' = 5,09051 \cdot 10^9$ . Da hiervon  $3,817 \cdot 10^9$  auf den Stahlmagnet kommen, so wächst  $\mathfrak{R}'$  für  $1^\circ$  um  $0,000142 \cdot 10^9$ , und für  $5^\circ$  folgt  $\mathfrak{R}' = 5,09048 \cdot 10^9$ .

Für dieselbe Temperatur war am 11. Februar 1882 gefunden  $\mathfrak{R}' = 5,09061 \cdot 10^9$  und  $5,09101 \cdot 10^9$ , Mittel:  $5,09081 \cdot 10^9$ , also Hauptmittel bei  $5^\circ$ :

$$\mathfrak{R}' = 5,09065 \cdot 10^9.$$

12. Februar 1882. Temp.  $5,6^\circ$ .

$\mathfrak{X}'$	$\mathfrak{X}$	$\mathfrak{X}'$	$\mathfrak{X}$
24,3925	22,5914	24,3990	22,5966
24,3950	22,5927	24,3998	22,5981
24,3938	22,5921	24,3994	22,5974

Die Combinationen  $\mathfrak{X} = 22,5921$ ,  $\mathfrak{X}' = 24,3966$  und  $\mathfrak{X} = 22,5947$ ,  $\mathfrak{X}' = 24,3994$  geben genau übereinstimmend  $\mathfrak{R}'/\mathfrak{R} = 1,16652$ , also mit  $\mathfrak{R}' = 5,09065 \cdot 10^9$ :

für  $5^\circ$ :  $\mathfrak{R} = 4,36397 \cdot 10^9$ , woraus: für  $12^\circ$ :  $\mathfrak{R} = 4,36477 \cdot 10^9$ .

II. Gewichte 200 002,5 und 200 002,4 mg. Aeusserer und innerer Durchmesser bei  $12^\circ$  39,08 und 3,18 mm, resp. 39,04 und 3,16 mm. Da die Entfernung der Gewichtsschwerpunkte bei  $12^\circ$  300,070 mm, so wächst das Trägheitsmoment durch das Aufsetzen der Gewichte um  $\mathfrak{f} = 0,07682 \cdot 10^9 + 9,00432 \cdot 10^9 = 9,08114 \cdot 10^9$ . Aenderung für  $1^\circ$   $0,000331 \cdot 10^9$ .

25. März 1882. Temp.  $11,05$ ; für diese  $\mathfrak{f} = 9,08082 \cdot 10^9$ .

$\mathfrak{X}_1'$	$\mathfrak{X}'$	$\mathfrak{X}_1'$ (Gew. umgewandt)
40,7700	24,4312	40,7794
40,7649	24,4372	40,7689
40,7666	24,4359	40,7701
40,7672	24,4348	40,7728

Aus  $\mathfrak{X}' = 24,4348$ ,  $\mathfrak{X}_1' = 40,7700$  folgt für  $11,05^\circ$   $\mathfrak{R}' = 5,09025 \cdot 10^9$ , somit für  $5^\circ$ :  $5,08940 \cdot 10^9$ . Am 24. März 1882 war ähnlich gefunden (ebenfalls auf  $5^\circ$  reducirt)  $\mathfrak{R}' = 5,08824 \cdot 10^9$ , sodass ein Mittel:

$$\mathfrak{R}' = 5,08882 \cdot 10^9.$$

Um hieraus  $\mathfrak{R}$  zu berechnen, benutze ich dieselbe Verhältnisszahl wie oben, da die Umstände am 26. und 27. März, wo die wenig abweichenden Werthe 1,16670 und 1,16677 er-



halten wurden, weniger günstig waren. Es wird für  $5^\circ$ :  $\bar{R} = 4,36240 \cdot 10^9$ , woraus für  $12^\circ$ :  $\bar{R} = 4,36320 \cdot 10^9$ .

Die kleinen Gewichte hatten ergeben  $4,36477 \cdot 10^9$ , so dass im Mittel für  $12^\circ$   $\bar{R} = 4,3640 \cdot 10^9 \pm 0,0008 \cdot 10^9$  in guter Uebereinstimmung. Eine weitere Controle erhielt ich, indem ich am alten Schiffchen die 150 g Gewichte durch eine Art sehr kurzer und weiter bifilarer Aufhängung befestigte, wodurch die Drehung derselben jedenfalls auf ein Minimum herabgesetzt wurde. Ich fand so mit dem Obigen fast identisch  $4,3642 \cdot 10^9$ .

Der bei den Ablenkungsbeobachtungen benutzte Hilfsmagnet hatte etwa dieselben äusseren Dimensionen wie der Hauptmagnet, war aber hohl. Seine Schwingungsdauer betrug etwa 19 Sec., das Torsionsverhältniss wurde am 8. April 1881 gefunden  $\Theta_1 = 0,03033$ , in guter Uebereinstimmung mit früheren Messungen.

Zur Bestimmung der Abstände des Hauptmagnets in je zwei correspondirenden Lagen wurde der untere Theil des Magnetometers auf die dicke Eichenplatte des Experimentirtisches gestellt, der Magnet eingelegt und auf eine Marke an seiner Oberseite ein Mikroskop mit Fadenkreuz gerichtet. Der Magnet wurde sodann parallel mit sich selbst in die zweite Lage gebracht, ein zweites Mikroskop auf dieselbe Marke eingestellt und nach Entfernung des Magnetometers unter Zuhülfenahme eines dritten Mikroskopes der Abstand mit dem Perreaux'schen Meter verglichen. Die Operation wurde wiederholt, nachdem der Magnet sammt dem Träger um  $180^\circ$  gedreht war.

Die wegen der Theilfehler corrigirte und auf  $12^\circ$  reducirte Entfernung wurde so erhalten:

	2L	2L'
18. und 19. Sept. 1880	2400,78 mm	1800,48
26. April 1881	2400,85	1800,57
Mittel	2400,82	1800,53
	$\pm 4$	$\pm 5$

Der Aenderung dieser Längen mit der Temperatur ist später Rechnung getragen.



Der Scalenabstand betrug (mit Correction wegen der Glasdicken etc.) am:

6. April 1881	3065,74 mm =	3091,09 Scalentheile
21. April 1881	3065,79 „	3091,14 „

Bei den Ablenkungsbeobachtungen wurde der Hauptmagnet ebenfalls mit dem Träger umgelegt, wobei ich zur möglichsten Vermeidung einer Erwärmung starke Lederhandschuhe trug, nur den Träger und auch diesen nur wenige Secunden jedesmal berührte.

Die gewöhnliche Reihenfolge der Lagen des Hauptmagnets war in leicht verständlicher Bezeichnung:

Entfernung	$l$				$l'$				$l$			
Magnet	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>w</i>	<i>w</i>	<i>w</i>	<i>w</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>w</i>	<i>w</i>
Nordpol	<i>o</i>	<i>w</i>	<i>w</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>w</i>	<i>w</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>w</i>	<i>w</i>	<i>o</i>

sodass die Ablenkung in der grösseren Entfernung zweimal gemessen wurde.

Die Ablenkungsbeobachtungen dauerten etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden, die Schwingungsbeobachtungen etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde.

Die Reductionsformeln (12) u. (13) werden, da  $\kappa = 0,0000336$ ,  $\mu = 0,000302$ ,  $\theta' = 0,08392$ ,  $H$  nahe 1,937,  $T_0$  und  $T_1$  nahe 12,4800, wenn als Normaltemperatur noch  $\vartheta_1 = 12$  gewählt wird:

$$(12') \quad T_1 = T_0 + 0,001948 \cdot (12 - \vartheta),$$

$$(13') \quad \Delta H = - \Delta T_1 \cdot 0,3365.$$

Die Anwesenheit des Hauptmagnets verkürzte die Schwingungsdauer des als Variationsinstrument dienenden Galvanometermagnets um 0,0004 Sec.<sup>1)</sup>, woher diese kleine Correction noch hinzugefügt ist.

Ich lasse nun die Beobachtungen folgen.

1) Die Magnete waren 5 m entfernt, und ihre Verbindungslinie schloss mit der Axe des Hauptmagnets  $48^\circ$  ein. Ausser dem oben angegebenen Resultate folgt noch, dass der letztere den Galvanometermagnet um 1,2 Scalentheile ablenkt, womit der Gebrauch desselben als Variationsinstrument gerechtfertigt ist.

6. April 1881. (9<sup>h</sup> 4' bis 12<sup>h</sup> 54' Abends).

		$\vartheta$	$T_0$	$T_1$
Temp.	$n = 163,31 \quad \psi = 1^\circ 30' 43,7''$		12,4773 <sup>3)</sup>	
11,5	$n' = 385,44 \quad \psi' = 3^\circ 33' 14,0''$		12,4798 <sup>1)</sup>	
	$\mathfrak{M}/H = 2,3752 \cdot 10^7$	11,04	12,4786	12,4809
Temp.	$\mathfrak{Z}$			
11,8	21,6133 $\mathfrak{M} H = 8,9106 \cdot 10^7$		12,4798 <sup>3)</sup>	
	21,6133		12,4806	
	21,6133	11,15	12,4802	12,4823
Temp.	$n = 163,35 \quad \psi = 1^\circ 30' 45,1''$		12,4804 <sup>1)</sup>	
12,0	$n' = 385,94 \quad \psi' = 3^\circ 33' 30,4''$		12,4806 <sup>1)</sup>	
	$\mathfrak{M}/H = 2,3728 \cdot 10^7$	11,32	12,4805	12,4822

Auf  $T_1 = 12,4823$  reducirt, geben die beiden Ablenkungsbeobachtungen  $2,3757 \cdot 10^7$  und  $2,3729 \cdot 10^7$ , Mittel  $2,3743 \cdot 10^7$ , also für  $T_1 = 12,4823$ :  $H = 1,9373$  und bei  $11,7^\circ$   $\mathfrak{M} = 4,5996 \cdot 10^7$ .

8. April 1881. (10<sup>h</sup> 15' bis 12<sup>h</sup> 47' Abends).

Temp.	$\mathfrak{Z}$	Mittel	$\vartheta$	$T_0$	Mittel	$T_1$
10,5	21,6044 <sup>3)</sup>	21,6052	10,30	12,4793	12,4790	
	21,6059			12,4787		
11,6	21,6111 <sup>4)</sup>	21,6118	10,50	12,4790	12,4789	
	21,6125			12,4788		
11,0		21,6085	10,40		12,4790	12,4825
						$\mathfrak{M} H = 8,9144 \cdot 10^7$

Temp.  $n = 163,48, \quad \psi = 1^\circ 30' 49,4''$   
 11,0  $n' = 386,05, \quad \psi' = 3^\circ 33' 34,2''$   $\mathfrak{M}/H = 2,3761 \cdot 10^7$ .  
 $H = 1,9369$  bei  $T_1 = 12,4825$ ;  $\mathfrak{M} = 4,6023 \cdot 10^7$  bei  $11,0^\circ$ .

11. April 1881. (10<sup>h</sup> 7' bis 12<sup>h</sup> 50' Abends).

Temp.	$\mathfrak{Z}$	Mittel	$\vartheta$	$T_0$	Mittel	$T_1$
11,0	21,5986 <sup>3)</sup>	21,5966	10,62	12,4757	12,4731	
	21,5946			12,4704		
11,2	21,6012 <sup>4)</sup>	21,6043	10,74	12,4752	12,4751	
	21,6054			12,4750		
11,1		21,6005	10,68		12,4741	12,4771
						$\mathfrak{M} H = 8,9210 \cdot 10^7$

Temp.  $n = 163,18, \quad \psi = 1^\circ 30' 39,4''$   
 11,1  $n' = 385,24, \quad \psi' = 3^\circ 33' 7,3''$   $\mathfrak{M}/H = 2,3725 \cdot 10^7$ .  
 $H = 1,9391$  bei  $T_1 = 12,4771$ ;  $\mathfrak{M} = 4,6005 \cdot 10^7$  bei  $11,1^\circ$ .

- 1) Vor und nach den Ablenkungen.      2) Mit  $\mathfrak{Z}$  gleichzeitig.  
 3) Vor der Ablenkungsbeobachtung.      4) Nach derselben.



21. April 1881. (8<sup>h</sup> 9' bis 12<sup>h</sup> 52' Abends).

$\mathfrak{T}$	Mittel	Temp.	$T_0$	Mittel	$\vartheta$	$T_1$
21,6148			12,4867			
21,6111			12,4843			
21,6228	21,6164 <sup>1)</sup>	12,2	12,4864	12,4854 <sup>1)</sup>	11,80	12,4862
21,6169			12,4842			
21,6308	21,6247 <sup>2)</sup>	12,4	12,4870	12,4864 <sup>2)</sup>	11,90	12,4870
21,6284			12,4881			

$$\mathfrak{M} H = 8,9082 \cdot 10^7 \text{ und } 8,9014 \cdot 10^7.$$

$$\text{Temp. } n = 163,37^3) \quad \psi = 1^\circ 30' 45,7'' \quad \mathfrak{M} / H = 2,3753 \cdot 10^7.$$

$$12,2 \quad n' = 385,70 \quad \psi' = 3^\circ 33' 22,4''$$

$$\text{Temp. } n = 163,25^4) \quad \psi = 1^\circ 30' 41,6'' \quad \mathfrak{M} / H = 2,3734 \cdot 10^7.$$

$$12,4 \quad n' = 385,43 \quad \psi' = 3^\circ 33' 13,4''$$

$$H = 1,9366 \text{ bei } T_1 = 12,4862 \quad \mathfrak{M} = 4,5999 \cdot 10^7 \text{ bei } 12,2^\circ$$

$$1,9366 \quad 12,4870 \quad 4,5963 \cdot 10^7 \quad 12,4^\circ$$

$$\text{Mittel } 1,9366 \quad 12,4866 \quad 4,5981 \cdot 10^7 \quad 12,3^\circ.$$

Zur Controle habe ich noch eine Messung vorgenommen, bei welcher der zweite zum Galvanometer gehörige Magnet von Hartmann als Hauptmagnet diente. Die auf ihn bezüglichen Data sind: Länge 169,5, Durchmesser 14,2 mm, Masse 214000 mg, Temperaturcoefficient des magnetischen Momentes 0,000307, Torsionsverhältniss (23. April 1881) 0,02789,  $(\gamma - \alpha) H / \mathfrak{M} = 0,00139$ . Das Trägheitsmoment für 12<sup>o</sup> erhielt ich in Darmstadt mit den 100 g Gewichten  $1,3948 \cdot 10^9$ , mit den 200 g Gewichten  $1,3960 \cdot 10^9$ , Mittel  $1,3954 \cdot 10^9$ . Der letztere Werth liegt den Rechnungen zu Grunde; die 150 g Gewichte, bifilar aufgehängt, gaben  $1,3941 \cdot 10^9$ . Die Beobachtungen sind ganz wie die am 21. April angestellt.

23. April 1881. (8<sup>h</sup> 16' bis 12<sup>h</sup> 38' Abends).

$\mathfrak{T}$	Mittel	Temp.	$T_0$	Mittel	$\vartheta$	$T_1$
12,1530			12,4827			
12,1537			12,4837			
12,1534	12,1534	12,5	12,4816	12,4820	11,96	12,4825
12,1536			12,4800			
12,1546	12,1540	12,6	12,4828	12,4818	12,08	12,4820
12,1543			12,4826			

$$\mathfrak{M} H = 9,0585 \cdot 10^7 \text{ und } 9,0575 \cdot 10^7.$$

1) Mittel der vier ersten Werthe.

2) Mittel der vier letzten Werthe.

3) Zwischen der ersten und zweiten Schwingungsbeobachtung.

4) Zwischen der zweiten und dritten Schwingungsbeobachtung.



Temp.	$n = 164,17$	$\psi = 1^{\circ} 31' 12,1''$	$\mathfrak{M} / H = 2,4063 \cdot 10^7$
12,5	$n' = 385,08$	$\psi' = 3^{\circ} 33' 1,8''$	
12,5	$n = 164,15$	$\psi = 1^{\circ} 31' 11,4''$	$\mathfrak{M} / H = 2,4066 \cdot 10^7$
	$n' = 384,95$	$\psi' = 3^{\circ} 32' 57,6''$	

$$H = 1,9402 \text{ bei } T_1 = 12,4825$$

1,9400	12,4820
Mittel 1,9401	12,4823.

Folgende Zusammenstellung enthält die auf  $T_1 = 12,4800$  reducirten Werthe von  $H$ , (cf. 13) und die für  $12^{\circ}$  geltenden Werthe von  $\mathfrak{M}$  für den Meyerstein'schen Magnet.

Dat.	$H$	$A$	$M$	$A$
Meyerst. Magn. 6. April 1881	1,9380	-0,0002	$4,5984 \cdot 10^7$	$+0,0002 \cdot 10^7$
" " 8. " 1881	1,9378	-0,0004	$4,5983 \cdot 10^7$	$+0,0001 \cdot 10^7$
" " 11. " 1881	1,9382	$\pm 0,0000$	$4,5969 \cdot 10^7$	$-0,0013 \cdot 10^7$
" " 21. " 1881	1,9388	$+0,0006$	$4,5993 \cdot 10^7$	$+0,0011 \cdot 10^7$
Hartm. Magn. 23. " 1881	(1,9408)			

$$\text{Mittel der ersten vier: } 1,9382 \pm 0,0003 \quad 4,5982 \cdot 10^7 \pm 0,0007 \cdot 10^7$$

Die Uebereinstimmung der mit dem Meyerstein'schen Magnets erhaltenen Werthe ist vorzüglich — bis auf  $\frac{1}{6000}$  — sodass jedenfalls zufällige Fehler nur einen verschwindenden Einfluss gehabt haben, und auch der Galvanometermagnet als Variationsinstrument genügt.

Die mit dem Hartmann'schen Magnets angestellte Beobachtung schliesst sich an die vom 21. April 1881 bis auf  $\frac{1}{1000}$  an. Wenngleich derselbe vor dem Meyerstein'schen gewisse Vorzüge besitzt, so glaube ich doch, zunächst die mit letzterem erhaltenen Werthe verwenden zu müssen.

Widerstände. Es standen mir zu Gebote zwei Universalwiderstände und eine Widerstandsscala von Siemens, welche Instrumente mit  $UWC$ ,  $UWJ$ ,  $WJ$  bezeichnet werden mögen. Die Apparate der ersteren Art lassen sich bekanntlich auch als Wheatstone'sche Brücke verwenden, wobei man in zwei Zweigen  $B$  und  $C$  10, 100, 1000 S.-E. einschalten kann, im dritten  $A$  hingegen 1 bis 10000 S.-E.<sup>1)</sup> Der gesuchte Widerstand ist  $x = AC/B$ .

1) Auf den Gebrauch des Platindrahtes zur Herstellung von Bruchtheilen einer Einheit ist absichtlich verzichtet.

Im Frühjahr 1880 wurde zunächst mit Hilfe von *UWJ* und eines Siemens'schen aperiodischen Galvanometers (Rollenpaare von etwa 1500 und 34000 Windungen, Beruhigungszeit ca. 5 Sec.) die beiden anderen Instrumente calibriert und verglichen, sodass alle Widerstände von *UWC* und *WJ* in derselben Einheit ausgedrückt waren. Durch Benutzung von *UWC* als Messbrücke liessen sich dann weiter auch andere Widerstände in dem gleichen Maasse finden. Die Calibrirung verglich diejenigen Widerstände, welche durch Ziehen der betreffenden Stöpsel hinzugefügt werden — und dies wird bei *WJ* allein gebraucht; — bei Verwendung von *UWC* als Brücke ist auf den Widerstand der steckenden Stöpsel Rücksicht genommen, der bei *UWC* für 17 Stöpsel 0,00512 S.-E. betrug. Das von mir benutzte Verfahren ist übrigens, wie mir Hr. Dr. O. Frölich nachträglich mittheilte, dasselbe, welches er im Laboratorium von Hrn. W. Siemens in Berlin eingeführt hat.<sup>1)</sup>

Der Fehler einer Widerstandsmessung dürfte nur unter ungünstigen Umständen  $\frac{1}{5000}$  erreicht haben.

Es sei noch bemerkt, dass *UWC* und *UWJ* das Einführen eines Thermometers gestatteten, *WJ* nicht. Wo die Temperatur dieses letzteren Instrumentes gebraucht wurde,

1) Es sei z. B. 10 und 10' von *UWC* zu vergleichen. In *UWJ*:  $B = 1000$ ,  $C = 10$ . In *UWC* 10 gezogen, Galvanometer:

Ruhelage	$A$ von <i>UWJ</i> = 1002	$A = 1004$
1) 463,2	2) 448,6	3) 471,6
5) 462,6	4) 448,4	—
462,9	448,5	471,6

$$\frac{2 \cdot 14,4}{23,1} = 1,25, \text{ demgemäss } \frac{AC}{B} = 10,0325.$$

Ebenso ergab sich für *UWC* 10': 10,0296 und durch Wiederholung der ersten Messung 10,0320, also für 10 im Mittel 10,0323, woraus  $10' = 10 - 0,0027$ .

Man sieht, dass die Fehler von *UWJ* mit gleichem procentischen Betrage nur in die kleine Differenz 0,0027 eingehen, also vernachlässigt werden können.

Die Anordnung und Berechnung der Messungen ist wie beim Be-richtigen eines Gewichtssatzes.



stand *UWJ* mit einem Thermometer seit mehreren Stunden mit demselben Tuche zugedeckt unmittelbar daneben.

Die bei den Dämpfungsbeobachtungen benutzten Widerstände 0,5, 1 und 2 von *WJ* müssen in richtigen Siemens'schen Einheiten bekannt sein. Nach Vollendung der Messungen verglich ich daher dieselben am 27. April 1881 nochmals untereinander, worauf dann Hr. Dr. O. Frölich die Güte hatte, in Berlin eine Vergleichung mit dem dortigen Normalwiderstand vorzunehmen. Er fand am 27. August 1881; wenn z. B. der durch Ziehen von 1 in *WJ* hinzugefügte Widerstand mit  $\bar{1}$  bezeichnet wird, etc.:

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \overline{0,1} + \overline{0,2} + \overline{0,2'} + \overline{0,5} = 0,9988 \text{ S.-E.} \\ \bar{1} = 1,0003 \text{ „} \\ \bar{2} = 1,9957 \text{ „} \end{array} \right.$$

Aus meinen Messungen konnte zunächst alles durch  $\bar{1}$  ausgedrückt werden:

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \overline{0,1} + \overline{0,2} + \overline{0,2'} = \frac{1}{2} \cdot \bar{1} - 0,00140 \\ \overline{0,5} = \frac{1}{2} \cdot \bar{1} - 0,00043 \\ \bar{1} = \bar{1} \\ \bar{2} = 2 \cdot \bar{1} - 0,00516 \end{array} \right.$$

also wird die Summe der links stehenden Grössen =  $4 \cdot \bar{1} - 0,00699$ . Da nach (48) dieselbe Summe =  $4 \text{ S.-E.} - 0,0052$ , so ist  $\bar{1} = 1 \text{ S.-E.} + 0,000446$ , und mit Einsetzen in (49):

		Nach Frölich	Differenz
$\overline{0,1} + \overline{0,2} + \overline{0,2'}$	$= 0,49882$		
$\overline{0,5}$	$= 0,49979$	0,9988	-0,00019
$\bar{1}$	$= 1,00045$	1,0003	+0,00015
$\bar{2}$	$= 1,99574$	1,9957	+0,00004

Die letzte Columne zeigt die gute Uebereinstimmung meiner Messungen mit denen von Hrn. Dr. Frölich.<sup>1)</sup>

Obige Widerstände gelten für 20°. Bei 12° wird

1) Gegen die ein Jahr vorher gefundenen Werthe zeigen die obigen Differenzen. Da aber im April 1881 nur die durch den bewegten Magnet inducirten Ströme die Widerstände durchflossen haben, so ist die Aenderung jedenfalls schon vorher erfolgt.



(Temperaturcoefficient 0,000 390)  $\overline{0,5} = 0,49824$ ,  $\overline{1} = 0,99735$ ,  $\overline{2} = 1,98956$ .

Bei den Vergleichen mit der Tangentenbussole wurden in den das Galvanometer enthaltenden Zweig eingeschaltet 1000 + 500, 2000, 2000 + 500 Einheiten von  $WJ$ . Die Correctionen hieran sind resp.  $-0,52$ ,  $-0,41$ ,  $-0,59$ ; da ferner das Galvanometer und die Zuleitung 0,54 E. hatten, so waren die Werthe von  $W_g$ , abgesehen von der Temperaturcorrection: 1500,02, 2000,13, 2499,95 E. Dass diese Widerstände seit der Berichtigung im Frühjahr 1880 ungeändert geblieben waren, zeigten Controlmessungen, welche Hr. Prof. O. E. Meyer auf meine Bitte im Herbst 1881 anstellte, indem seine Resultate von meinen damals erhaltenen höchstens um  $\frac{1}{6000}$  abwichen.

Um einer Erwärmung durch den Strom vorzubeugen<sup>1)</sup>, bestand der Nebenschlusswiderstand  $w_n$  aus unbesponnenem Neusilberdraht von etwa 1 mm Durchmesser, der auf vier an einem Ebonitdeckel festgekittete Glasstäbe in grossen Umgängen aufgewunden war und in Benzin tauchte, dessen Temperatur durch ein Thermometer bestimmt wurde. Die Enden des Neusilberdrahtes waren an starken Messingstiften festgelöthet, und die Löthstellen befanden sich auch in der Flüssigkeit. Zur Vermeidung der Unsicherheit des Contactes hatten die Klemmschrauben dieselbe Form wie an den Siemens'schen Widerstandsscalen, und die Leitungsdrähte wurden in dieselben als plattgeschlagene Haken eingelegt, sodass grosse Berührungsflächen entstanden.

Unter Benutzung von  $UWC$  als Messbrücke wurde der Widerstand des (in Benzin eingetauchten) Neusilberdrahtes am 10. April 1881 gefunden:

mit $B = 1000$	$C = 10$ :	11,0655
		11,0659
1000	100:	11,0670
100	10:	11,0667
	Mittel	11,0663

Die Uebereinstimmung dieser Resultate kann zugleich als Maassstab für die Genauigkeit der Calibrirung von  $UWC$

1) Die hierdurch entstandenen Fehler bewogen mich zur Verwerfung einer grossen Reihe von Beobachtungen vom Herbst 1880.

dienen. Aehnlich ergab sich am 12. April: 11,0665, 11. April: 11,0655, 18. April: 11,0655; für die Rechnung ist verwendet das Mittel  $w_s = 11,0660. \pm 0,00045$ .

Die hier wie in  $W_g$  zu Grunde liegende Einheit ist die oben mit 1 bezeichnete von  $WJ$  bei derselben Temperatur.

Als Temperaturcoëfficient für den Widerstand des Neusilbers benutzte ich nach einer Mittheilung des Hrn. Dr. Frölich 0,000390; hiermit fast identisch ist der Werth 0,000386, den ich für den Draht  $w_s$  fand.  $w_s$  wächst daher für jeden Grad um 0,00432.

Tangentenbussole. Auf den starken Kupferring einer Meyerstein'schen Tangentenbussole wand ich vier Windungen eines Kupferdrahtes von 1 mm Kern, der mit der wachsirten baumwollenen Bespinnung 1,30 mm Durchmesser hatte. Der mittlere Radius wurde zunächst erhalten aus dem äusseren Umfang des Kupferringes, den ich mit einem Stahlbandmaass ermittelte, das seinerseits mit dem Perreaux'schen Meter verglichen wurde. Es ergab sich so für  $12^\circ R = 253,76$  mm; ferner aus der mikroskopischen Vergleichung von acht genau äquidistanten äusseren Durchmessern der Windungen 253,78, also Mittel  $R = 253,77$ . Da ferner der Abstand der Pole direct gemessen wurde 43,4 mm,  $b = 4,60$  mm zu setzen ist und  $\Theta''$  am 26. April 1881 = 0,00109 gefunden wurde, so ist (bei  $12^\circ$  C.) nach (14):

$$(50) \quad J = H. 10,0533. (1 + 0,0274. \sin^2 \Phi) \operatorname{tg} \Phi.$$

Für  $1^\circ$  wächst der Coëfficient um 0,00018. Der Scalenabstand betrug:

3. April 1881	3081,9 mm	= 3107,4	Scalenth.
6. April 1881	3081,9	„	3107,4
13. April 1881	3081,6	„	3107,1
19. April 1881	3081,7	„	3107,2

Davon, dass der kupferne Dämpfer keinen merklichen magnetischen Localeinfluss ausübte, habe ich mich auf doppelte Weise überzeugt. Zunächst zeigte sich keine deutlich erkennbare Ablenkung, als der Dämpfer in den Rahmen des Galvanometers bis nahe an den kräftigen Magneten desselben geschoben wurde. Ferner benutzte ich den



Magnet der Tangentenbussole als Hülfmagnet für Ablenkungsbeobachtungen<sup>1)</sup> und verglich das so gefundene Moment (für 15° C.) des Hauptmagnets mit demjenigen, welches der gewöhnlich benutzte Hülfmagnet lieferte, indem der Magnet der Sternwarte als Variationsinstrument diente. Es ergab letzterer am 25. Dec. 1880  $M = 4,5823 \cdot 10^7$ , der Magnet der Tangentenbussole am 25. Dec.  $4,5804 \cdot 10^7$ , am 26. Dec.  $4,5811 \cdot 10^7$ , Mittel  $4,5808 \cdot 10^7$ , sodass die Differenz nur  $0,0015 \cdot 10^7 = \frac{1}{3000}$  betrug.

Das Galvanometer war nach dem des Hrn. Kohlrausch<sup>2)</sup> gebaut und hatte 276 Windungen eines Drahtes von 3 mm Kern in zwölf Lagen. In zwei seitlichen Abtheilungen des Rahmens befanden sich noch etwa 150 Windungen eines dünneren Drahtes, welche mit Hülfe eines Daniell'schen Elementes (Widerstand etwa 250 S.-E.) und eines Commutators den Magnet in Bewegung zu setzen erlaubten. Der eine verwendete Magnet hatte Dimensionen entsprechend den (p. 795) angegebenen. Der denselben tragende Stahldraht hing von einem an der Wand befestigten Torsionskreise herab und besass das Torsionsverhältniss  $\Theta' = 0,0839$ , worauf bei der Reduction der Schwingungsdauer auf unendlich kleine Amplituden Rücksicht genommen ist. Der ganze Apparat befand sich in einem Kasten mit Spiegelglaswänden, vor welche noch Pappstücke zum Schutze gegen Wärmestrahlung gesetzt wurden.

Das Trägheitsmoment  $K$  wurde bestimmt Hülfe der schon beschriebenen 100 g Gewichte<sup>3)</sup>, welche auf zwei äussere Stifte (Entfernung der Axen bei 0°: 200,190 mm) oder

1) Auf einem langen Brette waren in geeigneter Entfernung Klötzchen aufgeleimt. Der Hauptmagnet lag bei den Beobachtungen mit dem Magnet der Tangentenbussole auf dem Brett, mit einem Ende gegen ein Klötzchen angedrückt; die Entfernungen wurden ähnlich wie früher gefunden.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. Egbd. p. 24 und Fig. 1. 1874.

3) cf. p. 789. Auf die Biegung des Trägers ist hier nicht Rücksicht genommen. Die dieserhalb an 200,190 anzubringende Correction schätze ich nach den Dimensionen desselben auf 0,003 mm.



zusammen auf einen mittleren langen Stift aufgesteckt werden konnten. Ein Laufgewicht am Magnetträger wurde so gestellt, dass die (mit einem Theodolithen controlirte) Lage durch das Aufsetzen der Gewichte nicht geändert wurde. Es wurden folgende Werthe der Schwingungsdauer beobachtet. 2. Januar 1881:

Gew. aussen	Ohne Gew.	Gew. 180° gedreht	Gew. i. d. Mitte	Gew. erste Lap
	12,4813	18,4474		
18,4457	12,4816	18,4473	12,5532	18,4446
18,4402	12,4813	18,4465	12,5533	18,4458
18,4430	12,4814	18,4471	12,5533	18,4452

Die mittlere Temperatur während der drei ersten Reihen war  $12,9^{\circ}$ , während der drei letzten  $13,4^{\circ}$ ; das Trägheitsmoment<sup>1)</sup> des unbelasteten Apparates bei  $12^{\circ}$  folgt aus ersteren  $K = 1,71020 \cdot 10^9 \text{ mg. mm}^2$ , aus letzteren  $= 1,70867 \cdot 10^9$ . Mittel:  $1,70944 \cdot 10^9$ . Beobachtungen am 3. Juni 1881, wo nur die beiden äusseren Stifte benutzt wurden, gaben  $1,70918 \cdot 10^9$  und  $1,70895 \cdot 10^9$ , Mittel  $1,70907 \cdot 10^9$ .

Das Hauptmittel ist für  $12^{\circ}$ :  $K = 1,70926 \cdot 10^9$ ; die Aenderung für  $1^{\circ}$ :  $0,0000574 \cdot 10^9$ .

Der Scalenabstand war:

3. April 1881	2149,5 mm =	2160,7 Scalenth.
6. April 1881	2149,5 „	2160,8 „
13. April 1881	2149,3 „	2160,6 „
17. April 1881	2149,8 „	2161,0 „
19. April 1881	2149,5 „	2160,7 „
	Mittel	2160,8

Um den Multiplicator zu centriren und die zur Reduction der Ablenkungen und Dämpfungen auf unendlich kleine Amplituden erforderlichen Constanten  $\eta$  und  $\xi'$  zu bestimmen, wurden Schwingungsdauer und log. Decr. für die natürliche und eine beiderseits abgelenkte Ruhelage bestimmt.<sup>2)</sup>

1) Bei der Berechnung ist eine — übrigens minimale — Correction angebracht, daher rührend, dass die Mitte zwischen den äusseren Stiften um 0,5, der mittlere Stift um 0,4 mm von der durch den Draht bestimmten Drehungsaxe entfernt war.

2) cf. p. 779.

## 7. Jan. 1881. Natürl. Ruhelage 501,3.

Abl. d. Ruhelage $n$	$\lambda$	$\lambda_0$	$T_0$	
0 <sup>2)</sup>	0,97360	0,00303	12,4890	$F_1 = 0,074\ 218$
+303,8 <sup>1)</sup>	0,95790	0,00298	12,4740	$F_2 = 0,073\ 212$
-303,7	0,94850	0,00292	12,4506	$F_3 = 0,072\ 695$

Hieraus folgt nach (17):

$\delta = 31,1$  Scalentheile,  $\xi' = 3,446$  oder wenn, um mit Scalentheilen zu rechnen,  $\xi'/4r^2 = \xi$  gesetzt wird,  $\xi = 1,845 \cdot 10^{-7}$ .

Die Centrirung wurde im Januar 1881 ausgeführt, doch machen die Ablenkungsbeobachtungen im April 1881 wahrscheinlich, dass die Symmetrielage bei etwa 521 lag, was wohl durch ein inzwischen eingetretenes Werfen des Holzes erklärlich ist. Die Rechnungen sind im Folgenden so geführt, als wäre dieser kleine Centrirungsfehler nicht vorhanden; der hierdurch entstehenden Fehler ist für  $g_0$  und die Dämpfungen sehr klein<sup>3)</sup> und hebt sich aus dem Endresultat fast ganz heraus.

Da ich aber, ähnlich wie auch Hr. Schering<sup>3)</sup>, für kleine Werthe der Ablenkung der Ruhelage auch kleinere Werthe von  $\xi$  erhielt (z. B. für  $\pm 200$  etwa  $1,5 \cdot 10^{-7}$ ), und da die Correction die log. Decr. weit weniger beeinflusst, als die Ablenkungen, so habe ich es vorgezogen, den Coëfficienten  $\eta$  direct aus den Vergleichen mit der Tangentenbussole nach (22) und (25) zu bestimmen.

Dieselben führten auf  $\eta = 1,637 \cdot 10^{-6}$ , woraus nach (25) und (21)  $\xi' = 3,518$ ,  $\xi = 1,883 \cdot 10^{-7}$  in guter Uebereinstimmung mit dem nach der Schering'schen Methode erhaltenen  $1,845 \cdot 10^{-7}$ .

Wie die mit  $\eta = 1,637 \cdot 10^{-6}$  berechneten  $p_0 H$  übereinstimmen, wird aus dem Späteren hervorgehen; hier sei nur bemerkt, dass die an einem Tage gefundenen  $p_0 H$  von ihrem Mittel durchschnittlich um  $1/5000$  abwichen.

Eine weitere Controle für  $\eta$  erhielt ich, indem ich aus

1) Mittel aus zwei Beobachtungen.

2) Ich schätze denselben für  $g_0$  auf  $1/27000$  nach Formel (16).

3) cf. l. c. p. 296.



einem constanten Element, dem Galvanometer und der Widerstandsscala *WJ* einen unverzweigten Stromkreis bildete. Man übersieht, dass man aus einer Ablenkung, dem Verhältnis der Widerstände, und  $\eta$  die übrigen Ablenkungen muss berechnen können. Die Resultate zeigen folgende Zusammenstellung: 2. Mai 1881.

Widerstand	$n$ beob. <sup>1)</sup>	$n$ berech.	Differenz
5000,7	96,68	96,66	+0,02
2500,4	192,85	192,85	0,00
1500,5	319,45	319,56	-0,11
1200,6	397,23	397,47	+0,24

Für die an den log. Decrementen anzubringenden Correctionen wurden, da die Decremente wenig variierten nach (29) und (33) Tafeln entworfen. Zur Berechnung derselben wurde in (29)  $\xi' = 3,518$  gesetzt, ferner nach den Beobachtungen vom 7. Januar 1881  $\lambda_0 = 0,00303$ ,  $T_0 = 12,489$ ,  $F_0 = 0,07423$ , was für das in sich geschlossene Galvanometer  $\lambda_0/T_0 F_0 = 0,0033$  ergab. Bei einem anderen Widerstande ist dieser Term dem Gesamtwiderstande proportional.<sup>2)</sup>

Im Folgenden gebe ich  $m_1$ ,  $\Sigma'_2$  und die dem grössten jemals benutzten Bogen entsprechende Correction:

$\lambda_{\text{brigg}}$	$m_1$	$\Sigma'_2$	Max. von $n_1 + n_2$	Corr. = $\Sigma'_2 (n_1 + n_2)^1$
0,4257	3,51	$5,32 \cdot 10^{-9}$	350	0,00065
0,1995	3,50	$1,79 \cdot 10^{-9}$	400	0,00029
0,1313	3,48	$1,17 \cdot 10^{-9}$	430	0,00022
0,0982	3,47	$0,87 \cdot 10^{-9}$	430	0,00016
0,0784	3,46	$0,70 \cdot 10^{-9}$	430	0,00013

Der mittlere Einfluss dieser Correction erreichte noch nicht  $\frac{1}{1000}$ .

Bei den Versuchen zur Bestimmung des Coëfficienten der Selbstinduction *II* bestand der Zweig  $w_3$  aus einem im Zickzack ausgespannten Kupferdrahte,  $w_3$  und  $w_4$  waren die beiden Theile des Messdrahtes einer Wheatstone'schen Brücke. Der Contact wurde verschoben, bis das Siemens'

1) Mittelwerthe mehrerer, in passender Reihenfolge angestellter Beobachtungen.

2) cf. p. 781.



sche Galvanometer<sup>1)</sup> in  $w_0$  keine Ablenkung zeigte, dann schnell der Stammstrom unterbrochen und die Elongation des Siemens'schen Galvanometers beobachtet. Es war in S.-E.:  $w_0 = 0,202$ ,  $w_1 = 0,582$ ,  $w_2 = 0,488$ ,  $w_3 = 0,641$ ,  $w_4 = 0,538$ ,  $W_0$  der Reihe nach 2,458, 3,458, 1,458.

Aus diesen Angaben folgt zunächst nach (41) und (42):

$$i'_0 = IIJ_0/3,175,$$

wo der Factor 3,175 S.-E. bedeutet.

Bei der zur Graduirung des Hülfgalvanometers dienenden Versuchen war für einen Widerstand  $\tilde{\omega}_0 = 12,044$  S.-E. die Elongation  $n_0$  beim Herausziehen eines Magnets aus einer Spirale 29,77, für  $\tilde{\omega}_0 = 7,044$ :  $n_0 = 50,57$ , woraus  $n_0 \tilde{\omega}^0 = 358,6$ , resp. 356,2, Mittel: 357,4.

Die entsprechende Operation bei dem grossen Galvanometer gab bei  $\tilde{\omega}_1 = 12,449$  die Elongation 182,8 Scalentheile, also absolut  $\varphi_1 = 0,04233$ . Mit Benutzung der hinreichend genäherten Werthe  $K = 1,708 \cdot 10^9$ ,  $\lambda = 0,0393$ ,  $T_0 = 12,494$ ,  $q = 1,075 \cdot 10^9$  gibt die Formel (43)  $f = 0,000602$ . Damit ist  $n'_0$  zu multipliciren um  $i'_0$  in absolutem Maasse zu erhalten, sodass  $II = n'_0 0,001913/J_0$  S.-E.  $\times$  Sec.  $J_0$  wurde mit einer Tangentenbussole mit Nadel gemessen.

Es ergab sich: 30. Nov. 1880.

$J_0$	$n'_0$	$II$	Mittel
7,89	50,5	0,01224	0,01221 = $1,158 \cdot 10^8$ mm
6,26	40,1	0,01225	S.-E. $\times$ Sec.
9,98	63,4	0,01214	

Hr. Stoletow<sup>2)</sup> berechnet für das Instrument des Hrn. Kohlrausch, welches 250 Windungen in zehn Lagen besass, aus den Dimensionen  $II = 0,822 \cdot 10^8$  mm. Da das meinige 276 Windungen in 12 Lagen hatte, so wird ein roh angenäherter, jedenfalls zu kleiner<sup>3)</sup> Werth sein  $0,822 \cdot 10^8 276^2/250^2 = 1,00 \cdot 10^8$ , was mit dem Obigen gut übereinstimmt.

Der Einfluss des Extrastromes auf die mit  $\Omega$  bezeichnete Grösse und das Endresultat beträgt etwa  $1/1000$ , sodass

1) Für diese Versuche mit nur sechs Windungen versehen.

2) Stoletow, Phil. Mag. (4) 50. p. 404. 1875.

3) cf. Maxwell, Electricity and Magnetism 2. p. 311. 1873.

schon eine ziemlich rohe Bestimmung von  $H$  genügt. Es musste im December 1880 der Multiplicator abgewickelt und neu aufgewunden werden, was möglichst in den alten, vorher bezeichneten Lagen geschah. Da diese Operation gut gelang, habe ich eine nochmalige Messung von  $H$  für überflüssig gehalten.

Die Hauptbeobachtungen umfassten jedesmal 1) Vergleichung des Galvanometers mit der Tangentenbussole, 2) Bestimmung der Schwingungsdauer, 3) Ermittlung des logarithmischen Decrementes für vier verschiedene Widerstände. Da die mit  $p_0 H$  bezeichnete Grösse von den Variationen des Erdmagnetismus so gut wie unabhängig ist, so war die Reihenfolge der Operationen 1) 2) 3) 2) 1).

Die Schwingungsdauer wurde jedesmal aus dreimal je zehn Durchgangszeiten bestimmt, die in Intervallen von je zehn Minuten beobachtet wurden.<sup>1)</sup> Der Mittelwerth der Schwingungsdauer wurde zugleich benutzt, um nach (12) und (13) den Werth der Horizontalcomponente für die inzwischen vorgenommenen Dämpfungsbeobachtungen zu erhalten. Da letztere etwa 40 Minuten in Anspruch nahmen, dauerten die Operationen 2) 3) 2) zusammen ca. 80 Minuten.

Bei den Beobachtungen 1) hatte das Element und das Galvanometer einen besonderen Stöpselcommutator, und es wurden in den Stellungen  $a_1 b_1$ ,  $a_1 b_2$ ,  $a_2 b_2$ ,  $a_2 b_1$ ,  $a_1 b_1$ ,  $a_1 b_2$  je drei Umkehrpunkte des Galvanometers und die gleichzeitigen Stände der Tangentenbussole beobachtet, wodurch eine etwaige gegenseitige Beeinflussung der Instrumente eliminirt wurde. Selbstverständlich erhielten alle Ablesungen die Correction wegen der Theilfehler der Scala, die des Galvanometers ausserdem noch die Reduction auf Bogen ( $-n^3/3r^3$ ).

Bei den Dämpfungsbeobachtungen wurde der Magnet mit Hülfe der Nebenwindungen in Bewegung gesetzt, sodass die erste Elongation 200—230 Scalentheile betrug, und die successiven Umkehrpunkte notirt, bis der Bogen auf 100 bis

1) cf. Kohlrausch, Prakt. Phys. 4. Aufl. p. 147 letzter Abschnitt. 1880.



120 Scalentheile herabgesunken war. Die erste Ablenkung geschah abwechselnd nach rechts und nach links. Gleichzeitig verfolgte ein zweiter Beobachter die Aenderungen der Declination an dem Magnet der Tangentenbusssole; Reihen, während welcher dieselben mehr als 0,2 Scalentheile betrugen, wurden verworfen, und die betreffenden Messungen sofort wiederholt. Die Reihenfolge der Widerstände, welche in der eingeschalteten Widerstandsscala *WJ* gezogen wurden, war 0, 0,5, 1, 1 + 0,5 (resp. 2), 1, 0,5, 0. Die Luftdämpfung wurde theils gleichzeitig mit der Schwingungsdauer, theils durch besondere Beobachtungen ermittelt. Uebrigens war dieselbe in weiten Grenzen (Bogen von 200 bis 600 Scalentheilen) von der Amplitude unabhängig.

Die Berechnung der log. Decremente wird wohl am kürzesten durch ein Beispiel erläutert.

*WJ* ganz gestöpselt. 3. April 1881.

Beob. Umkehr- punkte	Corr. Theilf. auf Bog.	zus.	Corrig. Umkehr- punkte	Bogen	$\lambda_{\text{brigg}}$	Reduct. auf $\infty$ kl Amplitud.	$\lambda_{\text{brigg}}$ reduc.
715,2	-0,13 -0,71	-0,84	714,36	292,52	0,42508	0,00045	0,42553
421,8	0,00 +0,04	+0,04	421,84	109,92	—	—	—
531,75	+0,01 0,00	+0,01	531,76	—	—	—	—

1 S. gezogen.

Corrig. Umkehrp.	Bogen	$\lambda_{\text{brigg}}$	Reduct auf $\infty$ kl. Ampl.	$\lambda_{\text{brigg}}$ reduc.	Mittel
292,82	362,95	0,13112	0,00015	0,13127	0,13146 $\pm 10$
655,77	268,37	0,13143	0,00009	0,13152	
387,40	198,29	0,13143	0,00005	0,13148	
585,69	146,51	0,13156	0,00003	0,13159	
439,18	108,22	—	—	—	
547,40	—	—	—	—	

Die log. Decremente wurden jedesmal als Mittel mehrerer derartiger Beobachtungsreihen bestimmt. Aus ihnen wurden dann die mit  $C_k$  bezeichneten Grössen nach (44) berechnet, wobei übrigens in dem Correctionsterm wegen



der Selbstinduction für  $T_g$  und  $W$  Mittelwerthe eingesetzt wurden.<sup>1)</sup>

Da aus den Gleichungen (45)  $\Omega$  und  $W_g$  linear durch die  $W_k$  ausgedrückt folgen, so kann man für die  $W_k$  zunächst ihren Werth bei der Normaltemperatur  $12^\circ$  einsetzen und die Temperaturdifferenz nachträglich in Rechnung ziehen, indem man  $\Omega$  und  $W_g$  mit demselben Factor  $(1 + 0,000390 \cdot (t_g - 12))$  multiplicirt, der eigentlich an sämtlichen  $W_k$  vorher anzubringen gewesen wäre.

Es folgen nun die Beobachtungen, die erste in ausführlicherer, die späteren in kürzerer Darstellung. Die horizontalen Striche scheiden die vor und nach den Dämpfungen erhaltenen Daten.

3. April 1881. Sonntag Vormittag.

Vergleichung mit der Tangentenbussole.

Tangentenbussole.  $r = 3107,4$

$w_g$	$t_g$ <sup>2)</sup>	$t_n$ <sup>3)</sup>	$t_n - t_g$	Reduct. <sup>4)</sup> an $w_n$	$w_n$	$n$	$J/H$
2499,95	10,73	10,06	-0,67	-0,0028	11,0632	333,00	0,53717
1500,02	10,74	10,16	-0,58	-0,0024	11,0636	332,60	0,53652
2499,95	10,90	10,46	-0,44	-0,0018	11,0642	329,01	0,53077
1500,02	10,91	10,51	-0,40	-0,0016	11,0644	330,89	0,53375

Galv.  $r = 2160,8$ .

$n$	$\varphi$ abs.	$pH$	$n^2\eta$	$p_0H$	Mittel
194,22	0,044941	18,9890	0,0617	19,0507	19,0473 ± 30
320,42	0,074144	18,8747	0,1680	19,0427	
191,92	0,044411	18,9896	0,0603	19,0499	
318,88	0,073789	18,8793	0,1665	19,0458	

1) Ich habe mich direct an den Beobachtungen vom 16. April 1881 überzeugt, dass eine weitere Näherung nach den Maxwell'schen Formeln das Endresultat für  $\Omega$  gar nicht und das für  $W_g$  nur um  $1/10000$  ändert.

2) Temp. in dem neben  $WJ$  stehenden  $UWJ$ .

3) Temp. des Drahtes im Benzin.

4) Da es sich nur um das Verhältniss von  $w_g$  und  $w_n$  handelt, genügt es, 11,0660 mit einer der Temperaturdifferenz entsprechenden Reduction zu versehen.

## Schwingungsdauer.

$T_0$	Mittel	Temp. $\vartheta$	$T_1$	$H$
12,4892 12,4884	12,4888	10,75	12,4912	1,9342
12,4930 12,4904	12,4917	10,86	12,4939	1,9333
12,4903				1,9338

## Dämpfungsbeobachtungen. Temp. 10,80°.

$W_k$	0	0,5	1	1 + 0,5	1	0,5	0
$\lambda_{\text{brigg}}$	0,42553 0,42555 0,42595 0,42592 0,42577	0,19957 <sup>1)</sup> 0,19961 0,19955 — —	0,13143 0,13146 0,13136 — —	0,09824 0,09825 0,09817 — —	0,13139 0,13125 — — —	0,19969 0,19968 — — —	0,42548 0,42556 0,42568 0,42571 —
Mittel	0,42574 ± 16	0,19958 ± 2	0,13142 ± 4	0,09822 ± 3	0,13132 ± 7	0,19968 ± 1	0,42561 ± 9
$W_k$ bei 12° in S.-E.	0		0,49824	0,99735	1,49579	Luftdämpfung	
$\lambda_{\text{brigg}}$ (Mittel)		0,42568	0,19963	0,13137	0,09822	0,00133	
$\lambda_{\text{nat}}$		0,98017	0,45967	0,30250	0,22616	0,00306	
$\lambda \sqrt{\frac{n^2 + \lambda_0^2}{n^2 + \lambda^2}} - \lambda_0$		0,93263	0,45177	0,29804	0,22252		
Red. weg. Selbstind.		-0,00185	-0,00021	-0,00006	-0,00003		
$C_k$		0,93078	0,45156	0,29798	0,22249		

Die Auflösung der Gleichungen (45) nach der Methode der kleinsten Quadrate gibt:

$$\begin{aligned} \Omega_{12} &= 0,43717 & W_{gw} &= 0,46971 \\ \text{Temp. corr.} &= 0,00020^{2)} & &= 0,00022 \\ \Omega &= 0,43697 & W_g &= 0,46949 \end{aligned}$$

4. April 1881. Abends 9<sup>h</sup> bis 12<sup>h</sup> 30'.

Vergleichung mit der Tangentenbussole.

Scalenabstand: Tangentenbussole 3107,4. Galv. 2160,8.

$w_g$	$\tau_g$	$\tau_n$	$w_n$	$n$ Tgb.	$J/H$	$n$ Galv.	$pH$	$n^2\eta$	$p_0H$
1500,02	10,28	9,78	11,0639	321,12	0,51809	309,81	18,8985	0,1571	19,0556
2499,95	10,31	9,93	11,0644	319,28	0,51514	186,28	18,9900	0,0568	19,0468
1500,02	11,02	10,82	11,0652	317,64	0,51251	306,47	18,8958	0,1537	19,0485
19,0503									

1) Jede Zahl in den mittleren fünf Columnen ist das Mittel aus einer ähnlichen Reihe wie die zweite p. 807.

2) Nämlich  $0,000390 \cdot 1,20 \cdot \Omega_{12}$ .

## Schwungsbeobachtungen.

$T_0$	Mittel	$\vartheta$	$T_1$	$H$
12,7762 12,7775	12,4769	10,43	12,4800	1,9380
12,4790 12,4791	12,4791	10,87	12,4813	1,9376
12,4780				1,9378

## Dämpfungsbeobachtungen. Temp. 10,65°.

$W_k$ bei 12°	0	0,49824	0,99735	1,49579	Luftdämpfung
$\lambda_{\text{brigg}}$	0,42585	0,19963	0,13142	0,09822	0,00138
	0,42561	0,19959	0,13136	—	
Mittel	0,42573	0,19961	0,13139	0,09822	
$C_k$	0,93081	0,45146	0,29797	0,22244	
$\Omega_{13} = 0,43707$		$W_{g_{13}} = 0,46960$			
$\Omega = 0,43684$		$W_g = 0,46934$			

5. April 1881. Abends 9<sup>h</sup> 10' bis 12<sup>h</sup> 15'.

Vergleichung mit der Tangentenbussole.

Scalenabstand: Tangentenbussole 3107,4. Galv. 2160,8.

$w_g$	$r_g$	$r_n$	$w_n$	$n\text{Tgb.}$	$J/H$	$n\text{Galv.}$	$pH$	$n^2\eta$	$p_0H$
1500,02	10,59	10,22	11,0645	326,30	0,52642	314,80	18,8979	0,1721	19,0601
2000,13	11,14	10,98	11,0653	323,04	0,52118	234,85	18,9519	0,0946	19,0422
									19,0511

## Schwungsbeobachtungen.

$T_0$	Mittel	$\vartheta$	$T_1$	$H$
12,4776 12,4785	12,4781	10,69	12,4807	1,9378
12,4790 12,4803	12,4797	11,02	12,4815	1,9375
12,4789				1,9376

## Dämpfungsbeobachtungen. Temp. 10,84°.

$W_k$ bei 12°	0	0,49824	0,99735	1,49579	Luftdämpfung
$\lambda_{\text{brigg}}$	0,42535	0,19953	0,13126	0,09819	0,00134
	0,42504	0,19950	0,13127	—	
Mittel	0,42520	0,19952	0,13127	0,09819	
$C_k$	0,92979	0,45128	0,29773	0,22239	
$\Omega_{13} = 0,43701$		$W_{g_{13}} = 0,47003$			
$\Omega = 0,43681$		$W_g = 0,46982$			





## Schwungsbeobachtungen.

$T_0$	Mittel	$\vartheta$	$T_1$	$H$
12,4784 12,4804	12,4794	11,35	12,4807	1,9382
12,4812 12,4796	12,4804	11,52	12,4813	1,9380
12,4799			1,9381	

## Dämpfungsbeobachtungen. Temp. 11,42°.

$W_k$ bei 12°	0	0,49824	0,99735	1,98956	Luftdämpfung 0,00129
$\lambda_{\text{brigg}}$	0,42245	0,19872	0,13090	0,07851	
	0,42211	0,19867	0,13093	—	
Mittel	0,42228	0,19870	0,13092	0,07851	
$C_k$	0,92409	0,44957	0,29705	0,17750	
$\Omega_{12} = 0,43682$			$W_{g12} = 0,47282$		
$\Omega = 0,43672$			$W_g = 0,47271$		

16. April 1881. Abends 8<sup>h</sup> 45' — 11<sup>h</sup> 5'.

Vergleichung mit der Tangentenbussole.

Scalenabstand: Tangentenbussole 3107,2. Galv. 2160,8.

$w_g$	$\tau_g$	$\tau_n$	$w_n$	$n$ Tgb.	$J/H$	$n$ Galv.	$pH$	$n^2 \eta$	$p_0 H$
1500,02	11,60	11,75	11,0666	315,46	0,50907	304,51	18,8997	0,1518	19,0515
2000,13	11,89	12,11	11,0669	307,51	0,49630	223,82	18,9648	0,0820	19,0468
									19,0492

## Schwungsbeobachtungen.

$T_0$	Mittel	$\vartheta$	$T_1$	$H$
12,4816 12,4804	12,4810	11,61	12,4818	1,9379
12,4814 12,4804	12,4809	11,84	12,4812	1,9381
12,4810			19,380	

## Dämpfungsbeobachtungen. Temp. 11,75°.

$W_k$ bei 12°	0	0,49824	0,99735	1,98956	Luftdämpfung 0,00130
$\lambda_{\text{brigg}}$	0,42192	0,19852	0,13079	0,07841	
	0,42183	0,19845	0,13083	—	
Mittel	0,42188	0,19848	0,13081	0,07841	
$C_k$	0,92326	0,44906	0,29678	0,17725	
	$\Omega_{12} = 0,43626,$		$W_{g12} = 0,47263,$		
	$\Omega = 0,43622,$		$W_g = 0,47258,$		

18. April 1881. Ostermontag Vorm. 9<sup>h</sup> 26 — 11<sup>h</sup> 50.

Vergleichung mit der Tangentenbussole.

Scalenabstand: Tangentenbussole 3107,2. Galv. 2160,8.

$w_g$	$r_g$	$r_n$	$w_n$	$n$ Tgb.	$J/H$	$n$ Galv.	$pH$	$n^2\eta$	$p_0H$
1500,02	11,99	12,36	11,0675	306,27	0,49430	295,82	18,9076	0,1433	19,0509
2000,13	12,03	12,46	11,0678	305,59	0,49321	222,52	18,9705	0,0810	19,0515
									19,0512

### Schwingungsbeobachtungen.

$T_0$	Mittel	$\vartheta$	$T_1$	$H$
12,4843 12,4848	12,4846	11,70	12,4852	1,9369
12,4840 12,4880	12,4860	11,91	12,4862	1,9366
				1,9367

### Dämpfungsbeobachtungen. Temp. 11,80.

$W_k$ bei 12°	0	0,49824	0,99735	1,49579	Luftdämpfung
$\lambda_{\text{brigg}}$	0,42245	0,19868	0,13081	0,09798	0,00132
	0,42220	0,19875	0,13097		
Mittel	0,42233	0,19872	0,13089	0,09798	
$C_k$	0,92411	0,44954	0,29691	0,22196	

$$\Omega_{12} = 0,43658, \quad W_{g_{12}} = 0,47251,$$

$$\Omega = 0,43655, \quad W_g = 0,47247.$$

Ueber die Genauigkeit der Dämpfungsbeobachtungen gewinnt man ein Urtheil, wenn man (45) in die Form setzt:  $\Omega_{12} = W_g C_k + W_k C_k$  und mit Hülfe des nach der Methode der kleinsten Quadrate erhaltenen  $W_g$  die Werthe von  $\Omega$  berechnet. Die Resultate sind im Folgenden zusammengestellt.

3. April 1881.		4. April 1881.		5. April 1881.	
$\Omega_{12}$	$\Delta$	$\Omega_{12}$	$\Delta$	$\Omega_{12}$	$\Delta$
0,43720	+0,00003	0,43711	+0,00004	0,43704	+0,00003
0,43709	— 8	0,43695	— 12	0,43697	— 4
0,43716	— 1	0,43711	+ 4	0,43688	— 13
0,43726	+ 9	0,43713	+ 6	0,43714	+ 13
0,43717	±0,00005	0,43707	±0,00006	0,43701	±0,00008



12. April 1881.		15. April 1881.		16. April 1881.		18. April 1881.	
$\Omega_{12}$	$\Delta$	$\Omega_{12}$	$\Delta$	$\Omega_{12}$	$\Delta$	$\Omega_{12}$	$\Delta$
0,43657	+0,00003	0,43693	+0,00011	0,43636	+0,00010	0,43665	+0,00007
0,43653	— 1	0,43657	— 25	0,43598	— 28	0,43640	— 18
0,43634	— 20	0,43671	— 11	0,43627	+ 1	0,43642	— 16
0,43673	+ 19	0,43708	+ 26	0,43645	+ 19	0,43684	+ 26
0,43654	$\pm 0,00011$	0,43682	$\pm 0,00018$	0,43626	$\pm 0,00014$	0,43658	$\pm 0,00011$

Die Abweichungen von den nach der Methode der kleinsten Quadrate gefolgerten  $\Omega$  sind klein, doch lässt sich eine gewisse Regelmässigkeit in derselben nicht verkennen, und es unterscheiden sich auch deutlich die ersten drei von den letzten vier Reihen. In einer mangelhaften Calibrirung der Widerstandsscala möchte ich den Grund nicht suchen; eher könnte der ungleichmässige Gang der Temperaturänderung, besonders des Galvanometerdrahtes, die Ursache sein.

Ich habe die ganze Rechnung noch unter Weglassung der Beobachtungen mit ganz gestöpseltem  $WJ$  ( $W_k = 0$ ) wiederholt;  $\Omega$  fiel etwa  $\frac{1}{2000}$  grösser, das Endresultat für  $\sigma$  also um den gleichen Betrag kleiner aus.

Berechnet man aus den oben angegebenen  $W_g$  (welche für die bei den Dämpfungsbeobachtungen mitgetheilten Temperaturen gelten, den Widerstand des Galvanometers für  $12^\circ$ , so folgt:

$$\begin{array}{cccccc} 0,4716, & 0,4717, & 0,4719, & & \text{Mittel } 0,4717. \\ 0,4733, & 0,4737, & 0,4730, & 0,4732, & \text{Mittel } 0,4733. \end{array}$$

Die drei ersten Werthe stimmen untereinander, soweit man es bei der Unsicherheit über die Temperatur der sehr bedeutenden Metallmasse des Galvanometerdrahtes erwarten kann, ebenso die vier letzten. Auch der Unterschied der Mittel entspricht nur etwa  $0,9^\circ$ , kann aber auch andere Gründe haben.

Jetzt sind alle Data bereit, um mit Hilfe von (47) zum Schlussresultat zu gelangen. Zu obigen sieben Beobachtungen füge ich noch die Resultate einer achten vom 9. und 10. Januar 1881, welche in mehrfacher Beziehung anders angeordnet war und sich besonders dadurch unterschied, dass während sämmtlicher Messungen (auch des Erd-

magnetismus) der Magnet der Sternwarte als Variationsinstrument beobachtet wurde.

Dat.	$p_0 H$	$H$	Temp.	$T_0$	$\Omega$	$\sigma=10^{10} \times$	$\Delta$
9. Jan.	19,062	1,9363	11,36	12,4851	0,43712	0,94834	+0,00009
3. April	19,047	1,9338	10,80	12,4903	0,43697	0,94852	+ 27
4. "	19,050	1,9378	10,65	12,4780	0,43684	0,94798	- 27
5. "	19,051	1,9376	10,84	12,4789	0,43681	0,94807	- 18
12. "	19,055	1,9395	11,02	12,4744	0,43637	0,94865	+ 40
15. "	19,055	1,9381	11,42	12,4799	0,43672	0,94797	- 28
16. "	19,049	1,9380	11,75	12,4807	0,43622	0,94837	+ 12
18. "	19,051	1,9367	11,80	12,4853	0,43655	0,94812	- 13
						0,94825	+0,00022

Die Einzelresultate weichen vom Mittel um  $1/4300$  durchschnittlich ab, und die Fehler zeigen auch keine Gesetzmässigkeit irgend welcher Art, insbesondere besteht kein Unterschied zwischen der ersten, den drei folgenden und den vier letzten Beobachtungen.

Auf eine ausführliche Schätzung des möglichen Fehlers will ich nicht weiter eingehen, da gegen die Unsicherheit der Horizontalcomponente infolge etwaiger constanter Fehler doch alle übrigen Fehlerquellen zurücktreten.

In dieser Beziehung sei nochmals daran erinnert, dass die Ersetzung des Hauptmagnets durch den Hartmann'schen ein um  $1/1000$  grösseres  $H$  gab, und andererseits die Benutzung eines sehr kleinen Hülfsmagnets ein nur um  $1/3000$  abweichendes Moment des Hauptmagnets lieferte.

Es erscheint daher die Erwartung nicht unberechtigt, dass  $H$  bis auf  $1/800 - 1/1000$  richtig bestimmt ist, und dass daher der Fehler im Endresultat:

$$1 \text{ S.-E.} = 0,9482 \cdot 10^{10} \text{ mm/Sec.}$$

den doppelten Betrag nicht viel übersteigt.

Die hier zu Grunde liegende Siemens'sche Einheit ist die bis 1881 benutzte des Siemens'schen Laboratoriums. Ueber das Resultat der seitdem dort vorgenommenen „Reconstruction“ der Quecksilbereinheit habe ich nur in Erfahrung bringen können, dass die Differenz „einige Zehntausendtheile“ betrage.

Ich enthalte mich hier absichtlich einer jeden Kritik



der Resultate anderer Beobachter und stelle dieselben nur der Vergleichung wegen noch einmal kurz zusammen. (Erdquadrant/Secunde).

Lorenz . .	0,9333	Kohlrausch <sup>2)</sup>	0,944
Rayleigh .	0,9413	D.	0,9483
Rowland <sup>1)</sup> .	0,9431	British-Ass. <sup>1)</sup>	0,9530
bis	0,9459	H. F. Weber .	0,9550
Mittel	0,9445		

Es bleibt mir noch übrig, dankbar der Unterstützung zu gedenken, die Hr. Prof. O. E. Meyer und Hr. Prof. Galle mir bei meiner Arbeit haben zu Theil werden lassen.

Darmstadt, den 9. Sept. 1882.

### III. Ueber electrische Schwingungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Phasen; von A. Oberbeck.<sup>3)</sup>

#### Einleitung.

Als electrische Schwingungen kann man solche electrische Ströme bezeichnen, deren Richtung periodisch wechselt, und deren Intensität sich nach dem Gesetze einer Sinusfunction der Zeit verändert. Die Schwingungsamplitude (der grösste Werth der Stromstärke) kann constant sein oder mit der Zeit abnehmen. Ströme der letzten Art erhält man bekanntlich bei der Entladung eines Condensators durch Leitungen von mässigem Widerstand, am einfachsten, besonders mit Vermeidung von Funkenstrecken, nach einer von Helmholtz<sup>4)</sup> angegebenen Methode, indem man die Pole der secundären Rolle eines Inductionsapparates mit den Bele-

1) Hier wie zur Umrechnung der Resultate von Hrn. Rowland liegt der Werth zu Grunde, den Hr. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 6. p. 34, 1874 mittheilt,  $1 B. A. U. = 1,0493 S.-E.$

2) Nachr. d. Göttinger Ges. d. W. 6. Sept. 1882.

3) Im Auszuge der K. preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin am 16. Febr. 1882 vorgelegt.

4) H. Helmholtz, Verhandl. des naturh. Vereins zu Heidelberg 5. p. 27—31. 1869. Gesamm. Abhandl. p. 531—536.



gungen eines Condensators verbindet. Jeder einzelne Inductionsstrom löst sich dann in eine Reihe von Schwingungen mit abnehmender Amplitude auf.

Schwingungen mit constanter Amplitude entstehen bei der Rotation eines Magnets im Innern einer Drahtrolle. Diese Ströme sind von F. Kohlrausch specieller untersucht<sup>1)</sup> und von ihm selbst und von anderen mit bestem Erfolg zur Bestimmung des Widerstandes von Flüssigkeiten benutzt worden. Hierbei wurde gewöhnlich die Stromverzweigung der Wheatstone'schen Brücke angewandt und die Stromlosigkeit des Brückenzeiges durch das Electrodynamometer oder durch das Telephon nachgewiesen.

Bei diesen Untersuchungen hatte man mehrfach Gelegenheit, zu beobachten, dass electriche Schwingungen in verzweigten Leitersystemen nach wesentlich anderen Gesetzen sich verbreiten, als constante Ströme. Besonders gelingt es bei der Wheatstone'schen Brücke nicht immer, den Brückenzeig auf die gewöhnliche Art, d. h. durch passende Combination der Widerstände in den Seitenzweigen stromlos zu machen, sodass z. B. ein Telephon in demselben unter gewissen Umständen, welche Wietlisbach<sup>2)</sup> vor kurzem näher erörterte, niemals durch Widerstandsänderungen allein zum Schweigen gebracht werden kann. Als ich in einem derartigen Fall ein Electrodynamometer<sup>3)</sup> in die Brückenverzweigung gebracht hatte, und zwar in der bei Widerstandsmessungen mit Wechselströmen gebräuchlichen Weise<sup>4)</sup>, d. h. die festen Rollen in denselben Zweig mit der Stromquelle und nur die bewegliche Rolle in den Brückenzeig, gelang es wieder, scheinbar ähnlich wie bei constanten Strömen, durch passende Wahl der Widerstände in den Seitenzweigen die Ablenkung der beweglichen Rolle zu verhindern. Dabei überzeugte ich mich bald, dass dies nicht infolge der

1) F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt, Pogg. Ann. 138. p. 280 u. 370. 1869; 148. p. 143. 1873; Jubelbd. p. 290. 1874.

2) Wietlisbach, Monatsber. der Berl. Ak. 1879; p. 280—283.

3) Es wurde ein von Siemens und Halske bezogenes Instrument benutzt; vgl. electrotechn. Zeitschr. 2. p. 14—15. 1881.

4) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 142. p. 418—433. 1871.

Stromlosigkeit des Brückendrahts geschah, sondern nur durch das eigenthümliche Verhalten des Electrodynamometers gegen Wechselströme erklärt werden konnte. Auf dasselbe hat zwar schon derjenige Physiker <sup>1)</sup>, welchem wir das Electrodynamometer verdanken, hingewiesen. Doch ist diese bemerkenswerthe Eigenschaft des Electrodynamometers bisher nicht weiter zur Untersuchung electricischer Schwingungen verworhet worden.

Das Drehungsmoment der beweglichen Rolle des Electrodynamometers ist bekanntlich dem Product der Intensitäten der beiden Ströme proportional, welche durch die feste und die bewegliche Rolle fließen. Sind beide Ströme electricische Schwingungen von gleicher Schwingungsdauer  $T$ , und ist letztere klein im Vergleich zu der Schwingungsdauer der Rolle, so ist das Drehungsmoment derselben proportional dem Mittelwerthe der Producte der Stromstärken:

$$\frac{1}{T} \int_0^T J J' . dt.$$

Die beiden Ströme können verschiedene Amplituden und verschiedene Phasen haben.

Es sei daher:

$$J = A . \cos \frac{\pi t}{T}, \quad J' = A' . \cos \left( \frac{\pi t}{T} - \epsilon \right),$$

Dann ist: 
$$\frac{1}{T} \int_0^T J J' dt = \frac{A A' \cos \epsilon}{2}.$$

Hieraus folgt der Satz:

Fliessen durch die feste und die bewegliche Rolle eines Electrodynamometers electricische Schwingungen, welche gleiche Schwingungsdauer, aber verschiedene Phasen haben, so ist die Ablenkung der beweglichen Rolle dem Product aus den Amplituden oder Maximalwerthen der Stromstärken und dem Cosinus der Phasendifferenz proportional.

1) W. Weber, *Electrodyn. Maassbestimm.* 5. Abhandl. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 6. p. 654—656. 1864.



Es lag nahe, diesen Satz in der Weise zu prüfen und zu verwerthen, dass man direct zwei Wechselströme erzeugt, welche gleiche Schwingungsdauer und einen bekannten Phasenunterschied haben. Man kann z. B. einen Magnet im gemeinsamen Mittelpunkte zweier verticaler Drahtkreise rotiren lassen, deren Ebenen einen Winkel miteinander bilden. Ich habe eine diesen Gedanken verwirklichende Einrichtung an einem Kohlrausch'schen Sinusinductor anbringen lassen und hoffe, später über Versuche mit demselben berichten zu können.

Man kann aber auch electriche Schwingungen von verschiedener Phase dadurch erhalten, dass man die Wechselströme einer periodischen Stromquelle durch ein verzweigtes Leitersystem fliessen lässt. Dann haben im allgemeinen die Schwingungen in den einzelnen Zweigen verschiedene Phasen. Befindet sich die feste Rolle in einem Zweig, die bewegliche in einem anderen, und erfährt letztere keine Ablenkung, so kann man daraus schliessen, dass entweder die Stromstärke in einem der Zweige Null ist, oder dass die beiden Schwingungen einen Phasenunterschied  $\pi/2$  haben. Bei dem oben angedeuteten Versuche musste der letzte Fall eingetreten sein.

Es kam daher zunächst darauf an, die Gesetze der Verbreitung alternirender Ströme in einem verzweigten Leitersystem mit besonderer Berücksichtigung der Phasen festzustellen.

Dieselben werden in dem ersten Abschnitt dieser Abhandlung allgemein entwickelt und dann auf die Stromverzweigung der Wheatstone'schen Brücke angewandt.

In dem zweiten Abschnitt sind die Versuche mitgetheilt, welche ich zur Prüfung der wichtigsten dieser Gesetze mit Benutzung des Electrodynamometers angestellt habe.

#### I. Theorie der Verbreitung electricheer Schwingungen in einem verzweigten Leitersystem.

Zur Vereinfachung mag angenommen werden, dass das System keine chemisch zersetzbaren Leiter enthält. Electriche Ströme sollen in demselben nur von aussen durch Induction hervorgerufen werden. Bei jedem Zweig wird die



Selbstinduction berücksichtigt. Dagegen soll die Induction irgend eines Zweiges auf einen anderen ausgeschlossen sein.

Wenn einzelne Verzweigungspunkte mit den Belegungen von Condensatoren verbunden sind, so werden dieselben bei der Verbreitung veränderlicher Ströme einen gewissen Einfluss ausüben. Da nun eine jede enggewundene Rolle an und für sich als Condensator anzusehen ist<sup>1)</sup>, so habe ich die weitere Annahme gemacht, dass zu jedem Zweig ein

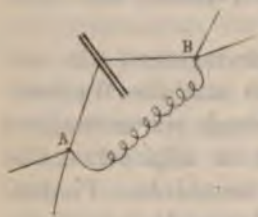


Fig. 1.

besonderer Condensator gehört, d. h. dass die Endpunkte des Zweiges mit den beiden Belegungen eines Condensators verbunden sind, wobei aber der Widerstand dieser Zuleitungen als verschwindend klein angesehen werden soll.

Es sei nun  $AB$  (Fig. 1) einer der Zweige des Systems, und es sei:

$p$  das Potential des Zweiges auf sich selbst,

$w$  sein Widerstand,

$c$  die Capacität des zugehörigen Condensators,

$E$  die von aussen inducirte electromotorische Kraft und

$J$  die Stromstärke zur Zeit  $t$ .

Die beiden letzten Grössen sind Functionen der Zeit.

Die Potentiale der freien Electricität in  $A$  und  $B$  seien  $V_a$  und  $V_b$ .

Dann gilt zunächst die Gleichung:

$$p \frac{dJ}{dt} + wJ + V_b - V_a = E.$$

Stellt man ähnliche Gleichungen für alle übrigen Zweige auf, so erhält man für einen geschlossenen Kreis von Zweigen die Gleichung:

$$(1) \quad \sum \left\{ p \frac{dJ}{dt} + wJ \right\} = \sum E.$$

Fassen wir ferner den Verzweigungspunkt  $A$  ins Auge, so ist die in den Zweig  $AB$  abfliessende Electricitätsmenge  $J$ ,

1) H. Helmholtz, Verhandl. des naturh. Vereins zu Heidelberg. 5. p. 27—31. 1869. Gesammelte Abh. p. 535—536. 1882.

während gleichzeitig der mit  $A$  verbundenen Belegung des Condensators die Menge:

$$c \frac{d}{dt} (V_a - V_b)$$

zuströmt. Für dieselbe kann man aber nach der ersten Gleichung auch schreiben:

$$c \frac{d}{dt} \left\{ wJ + p \frac{dJ}{dt} - E \right\}.$$

Demnach gilt für jeden Verzweigungspunkt die Gleichung:

$$(2) \quad \sum \left\{ J + c \frac{d}{dt} \left( wJ + p \frac{dJ}{dt} - E \right) \right\} = 0.$$

Die Gleichungen (1) und (2) sind die Kirchhoff'schen Sätze bei den oben zusammengestellten Annahmen über das Leitersystem.

Dieselben sollen nun auf den folgenden einfachen Fall angewandt werden.

In einem, einzigen Zweig — ich will denselben kurz als Hauptzweig bezeichnen — werde durch eine periodische electromotorische Kraft ein Strom erregt. Derselbe verbreitet sich in dem Leitersystem, und es mag angenommen werden, dass die Stromstärke in dem Hauptzweig durch den einfachen Ausdruck:

$$J_0 = \cos \frac{\pi t}{T}$$

wiedergegeben werden kann.

Hierfür kann man auch schreiben:

$$J_0 = \frac{1}{2} \{ e^{i\lambda t} + e^{-i\lambda t} \},$$

wo:

$$i = \sqrt{-1}, \quad \lambda = \frac{i\pi}{T}$$

gesetzt ist.

In allen übrigen Zweigen sei  $E = 0$ . Schliesst man dann den Hauptzweig aus den Kreisumgängen aus, so gibt Gleichung (1):

$$(3) \quad \sum \left\{ p \frac{dJ}{dt} + wJ \right\} = 0.$$

Ebenso erhält man für alle Verzweigungspunkte mit Ausnahme der Enden des Hauptzweiges:

$$(4) \quad \sum \left\{ J + c \frac{d}{dt} \left( wJ + p \frac{dJ}{dt} \right) \right\} = 0.$$

Die Berechnung von  $J$  für irgend einen anderen Zweig kann dann in der Weise ausgeführt werden, dass man zunächst:

$$J_0 = e^{\lambda t}, \quad J = k e^{\lambda t} \quad \text{setzt.}$$

Ist ferner:

$$(5) \quad a = w + \lambda p, \quad (6) \quad b = 1 + c\lambda (w + \lambda p),$$

so geben die Gleichungen (3) und (4):

$$(7) \quad \sum (ka) = 0, \quad \sum (kb) = 0.$$

Nur für die Endpunkte des Hauptzweiges hat man zu setzen:

$$1 = \sum (kb).$$

Aus diesen Gleichungssystemen ist  $k$  für jeden Zweig zu berechnen. Man übersieht leicht, dass  $k$  im allgemeinen eine complexe Grösse sein wird. Man kann daher schreiben:

$$k = m + in,$$

wo  $m$  und  $n$  reell sind.

Führt man dieselbe Rechnung durch, indem man  $+\lambda$  durch  $-\lambda$  ersetzt, so erhält man:

$$k' = m - in.$$

Die dem Strome:  $J = \frac{1}{2} \{ e^{\lambda t} + e^{-\lambda t} \}$

entsprechende Stromstärke ist daher:

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} \{ (m + in) e^{\lambda t} + (m - in) e^{-\lambda t} \} = m \cos \frac{\pi t}{T} - n \sin \frac{\pi t}{T} \\ &= \sqrt{m^2 + n^2} \cdot \cos \left( \frac{\pi t}{T} - \varepsilon \right). \end{aligned}$$

Die Phasendifferenz  $\varepsilon$  dieses Stromes ist bestimmt durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = - \frac{n}{m}.$$

Hieraus lassen sich verschiedene Folgerungen ziehen:

a) Wenn durch eine periodische Stromquelle electricische Schwingungen von bestimmter Dauer in einem Zweig erregt werden, so sind die Amplituden und Phasen der Schwingungen in den anderen Zweigen verschieden von denen im Hauptzweig.



b) Nur wenn die Selbstinduction in allen Zweigen vernachlässigt werden kann, und wenn keine Condensatoren mit den Verzweigungspunkten verbunden sind, haben die Schwingungen überall dieselben Phasen.

c) Soll bei einer gegebenen Schwingungsdauer der Strom in einem der Zweige verschwinden, so müssen im allgemeinen die beiden Bedingungs-  
gleichungen:

$$m = 0, \quad n = 0$$

erfüllt werden.

d) Wenn dagegen die Schwingung desselben Zweiges eine Phasendifferenz von  $\pi/2$  gegen die Schwingung des Hauptzweiges erhalten soll, so braucht nur eine Bedingungs-  
gleichung:

$$m = 0$$

erfüllt zu werden.

Die allgemeinen Gleichungen sollen nun für den Fall der Stromverzweigung nach dem Schema der Wheatstone'schen Brücke gelöst werden.

Der Hauptzweig (vgl. Fig. 2) sei  $BED$ . Derselbe sowie der andere Diagonalzweig (die Brücke)  $AC$ , sollen keine Condensatoren haben. Auch sei in  $AC$  die Selbstinduction zu vernachlässigen. Für diesen Zweig sollen die Bezeichnungen ohne Index gelten, während für die vier Seitenzweige die Größen  $p, w, c, a, b, k$  mit den entsprechenden Nummern 1 bis 4 bezeichnet werden. Nach den Gleichungen (5) und (6) erhält man dann das folgende System:

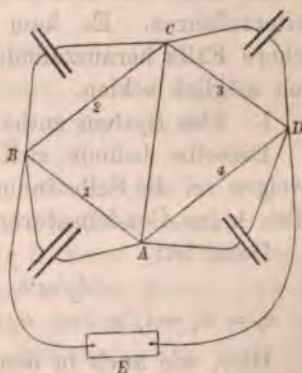


Fig. 2.

$$1 = k_1 b_1 + k_3 b_2 = k_3 b_3 + k_4 b_4, \quad k_2 b_2 = k + k_3 b_3$$

$$kw = k_1 a_1 - k_2 a_2 = k_3 a_3 - k_4 a_4.$$

Aus diesen Gleichungen können die fünf Größen  $k$  berechnet werden. Insbesondere ergibt sich für den Brücken-  
zweig:

$$(9) \quad k = \frac{a_1 a_3 b_2 b_4 - a_2 a_4 b_1 b_3}{(a_1 b_2 + a_2 b_1)(a_3 b_4 + a_4 a_3) + w \{ b_1 b_2 (a_3 b_4 + b_3 a_4) + b_3 b_4 (a_1 b_2 + b_1 a_2) \}}.$$

Aus diesem Ausdruck lassen sich die Bedingungen ableiten, unter welchen der Brückenstrom verschwindet oder eine Phasendifferenz von  $\frac{1}{2}\pi$  mit dem Hauptstrom hat.

Setzt man für die  $a$  und  $b$  nach Gl. (5) und (6) ihre Werthe ein und nimmt ferner:

$$\lambda = i\beta, \quad \beta = \frac{\pi}{T},$$

so stellt sich der Ausdruck  $k$  zunächst in der Form dar:

$$(10) \quad k = \frac{A + i\beta B}{C + i\beta D}.$$

wo:  $A, B, C, D$  reelle Grössen sind. Dann ist aber auch:

$$k = \frac{(AC + BD\beta^2) + i\beta(BC - AD)}{C^2 + \beta^2 D^2},$$

oder nach den früheren Bezeichnungen:

$$(11) \quad m = \frac{BC + \beta^2 BD}{C^2 + \beta^2 D^2}, \quad n = \beta \frac{BC - AD}{C^2 + \beta^2 D^2}.$$

Es hat wohl keinen Zweck, diese Rechnung allgemein weiterzuführen. Es kam vielmehr darauf an, solche einfachere Fälle herauszufinden, deren Prüfung durch den Versuch möglich schien.

1. Das System enthält nur eine Inductionsrolle.

Dieselbe befindet sich im Zweig 1. In allen übrigen Zweigen sei die Selbstinduction zu vernachlässigen. Ebenso sollen keine Condensatoren vorhanden sein.

Dann ist:

$$b_1 = b_2 = b_3 = b_4 = 1, \\ a_1 = w_1 + i\beta p_1, \quad a_2 = w_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4.$$

Hier, wie auch in den folgenden Rechnungen, tritt stets ein Ausdruck auf, für den die abgekürzte Bezeichnung:

$$(12) \quad w' = \frac{w(w_3 + w_4)}{w_3 + w_4 + w},$$

gesetzt werden soll.

Dann ist:

$$A = (w_1 w_3 - w_2 w_4), \quad B = p_1 w_3, \\ C = (w_3 + w_4 + w)(w_1 + w_2 + w'), \quad D = (w_3 + w_4 + w)p_1.$$

Man übersieht leicht, dass die Grössen  $m$  und  $n$  nur dann gleichzeitig verschwinden können, wenn:  $w_3 = w_4 = 0$ .

Dieses Resultat ist selbstverständlich und zeigt, dass

bei einer wirklichen Brückencombination mit vier von Null verschiedenen Seitenzweigen und einer Inductionsrolle in einem Zweig der Brückenstrom niemals zum Verschwinden gebracht werden kann. Dagegen kann derselbe sehr wohl die Phasendifferenz  $\frac{1}{2}\pi$  gegen den Hauptstrom haben. Die Bedingung:

$$m = 0$$

gibt:

$$(w_1 w_3 - w_2 w_4)(w_1 + w_2 + w') + \beta^2 p_1^2 w_3 = 0,$$

oder:

$$(13) \quad \beta^2 p_1^2 = \left( w_2 \frac{w_4}{w_3} - w_1 \right) (w_1 + w_2 + w').$$

Diese Gleichung zeigt, dass man das electrodynamische Potential einer Rolle auf sich selbst durch Bestimmung von Widerständen und durch eine Zeitmessung ( $\beta = \pi/T$ ) berechnen kann.

Es ist vielleicht noch von Interesse, darauf hinzuweisen, dass diese Gleichung mit den Dimensionen der vorkommenden Grössen in Einklang ist. Hiernach würde die Gleichung lauten:

$$[T^{-1}][p] = [w].$$

Im electrostatischen System ist aber:

$$[p] = \left[ \frac{T^2}{L} \right], \quad w = \left[ \frac{T}{L} \right];$$

die Gleichung wird daher erfüllt.

## 2. Das System enthält nur einen Condensator.

Derselbe befinde sich im Zweig 1. Seine Capacität sei  $c_1$ ; mit  $w_1$  soll der Widerstand des isolirenden Mittels bezeichnet werden. Die übrigen Zweige haben keine Condensatoren. Ferner soll überall die Selbstinduction vermieden sein. Dann ist:

$$\begin{aligned} a_1 &= w_1, & a_2 &= w_2, & a_3 &= w_3, & a_4 &= w_4, \\ b_1 &= 1 + i\beta c_1 w_1, & b_2 &= b_3 = b_4 = 1. \end{aligned}$$

Aus Gl. (9) und den leicht zu berechnenden Werthen  $A, B, C, D$  ergibt sich, dass durch keine Combination der Widerstände der Brückenstrom zum Verschwinden gebracht werden kann. Dagegen hat derselbe die Phasendifferenz  $\frac{1}{2}\pi$  gegen den Hauptstrom, wenn:

$$\beta^2 w_1^2 c_1^2 w_2 w_4 (w_2 + w') = (w_1 w_3 - w_2 w_4)(w_1 + w_2 + w').$$



Man kann hierfür auch schreiben:

$$(14) \quad \beta^2 c_1^2 = \left( \frac{w_3}{w_3 w_4} - \frac{1}{w_1} \right) \left( \frac{1}{w_3 + w'} + \frac{1}{w_1} \right).$$

Da der Widerstand des Isolators im allgemeinen sehr gross sein wird im Vergleich zu den Drahtwiderständen, so kann man mit Vernachlässigung von  $1/w_1^2$  schreiben:

$$(15) \quad \beta^2 c_1^2 = \frac{w_3}{w_3 w_4} \cdot \frac{1}{(w_3 + w')} + \frac{1}{w_1} \left( \frac{w_3}{w_3 w_4} - \frac{1}{w_3 + w'} \right),$$

oder endlich in erster Annäherung:

$$\beta^2 c_1^2 = \frac{w_3}{w_3 w_4} \cdot \frac{1}{w_3 + w'}.$$

Demnach lässt sich, in ganz ähnlicher Weise wie das Inductionspotential einer Rolle, auch die Capacität eines Condensators durch Widerstände und eine Zeit ausdrücken. Selbstverständlich ist auch diese Gleichung in Uebereinstimmung mit den Dimensionen der vorkommenden Grössen. Denn es ist:

$$[T^{-1}][c] = \left[ \frac{1}{w} \right], \quad \text{oder: } [c] = \left[ \frac{T}{w} \right].$$

Da aber  $[w]$  im electrostatischen System  $= [T/L]$ , so ist, wie es sein muss:

$$[c] = [L].$$

3. Verschiedene Fälle, in denen der Brückenstrom verschwinden kann.

Es seien in den Zweigen 1 und 2 Condensatoren, in 3 und 4 Inductionsrollen. Daher ist zu setzen:

$$\begin{aligned} a_1 &= w_1, & a_2 &= w_2, \\ a_3 &= w_3 + i\beta p_3, & a_4 &= w_4 + i\beta p_4, \\ b_1 &= 1 + i\beta c_1 w_1, & b_2 &= 1 + i\beta c_2 w_2, \\ b_3 &= b_4 = 1. \end{aligned}$$

So lange es sich nur um die Frage nach dem Verschwinden des Brückenstroms handelt, genügt es, den Zähler von  $k$  allein zu betrachten. Derselbe gibt beim Einsetzen der angegebenen Werthe:

$$\begin{aligned} & w_1 w_3 - w_2 w_4 + \beta^2 w_1 w_2 \{ p_1 c_2 - p_3 c_4 \} \\ & + i\beta \{ w_1 p_3 - w_2 p_4 + w_1 w_2 (w_3 c_2 - w_4 c_1) \}. \end{aligned}$$

Soll dieser Ausdruck für jede beliebige Schwingungsdauer verschwinden, so muss derselbe unabhängig von  $\beta$  Null wer-

den. Hierzu sind im allgemeinen drei Bedingungsgleichungen zu erfüllen. Es wird genügen, einige bemerkenswerthe einfache Fälle anzuführen.

a)  $c_1 = c_2 = 0$ .

Dann bleiben zwei Bedingungen:

$$(16) \quad \frac{p_4}{p_3} = \frac{w_1}{w_2} = \frac{w_4}{w_3}.$$

Diese Gleichungen hat vor kurzem Wietlisbach<sup>1)</sup> gefunden.

b)  $c_2 = p_4 = 0$ .

Ebenfalls zwei Bedingungsgleichungen:

$$(17) \quad p_3 = w_2 w_4 c_1 = w_1 w_3 c_1.$$

Diesen Fall hat Maxwell<sup>2)</sup> schon erörtert.

c)  $p_3 = p_4 = 0$ .

Zwei Bedingungsgleichungen:

$$(18) \quad c_2 w_3 = c_1 w_4, \quad w_1 w_3 = w_2 w_4.$$

Die erste von diesen Gleichungen bildet die Grundlage einer bekannten Methode, die Capacitäten von Condensatoren zu vergleichen. In den drei besprochenen einfachen Fällen sind stets zwei Bedingungen zu erfüllen. Dies erschwert offenbar sehr ihre experimentelle Anwendung, während bei Herstellung der Phasendifferenz  $\frac{1}{2}\pi$  stets nur einer Bedingung genügt zu werden braucht. Es mag daher noch für den letzten Fall diese Bedingung gesucht werden.

4. Das System enthält zwei Condensatoren.

Man findet dann:

$$\begin{aligned} A &= w_1 w_3 - w_2 w_4, & B &= w_1 w_2 (c_2 w_3 - w_4 c_1), \\ C &= (w_1 + w_2 + w') \{w_1 + w_2 + w' (1 - \beta^2 w_1 w_2 c_1 c_2)\}, \\ D &= (w_1 + w_2 + w') \{w_1 w_2 (c_1 + c_2) + w' (c_1 w_2 + w_1 c_2)\}. \end{aligned}$$

Hieraus ist die Bedingungsgleichung:

$$AC + \beta^2 BD = 0,$$

zu bilden.

In derselben mögen  $w_1$  und  $w_2$  die Widerstände der isolirenden Mittel bedeuten, welche in der zweiten, dritten und vierten Potenz vorkommen. Vernachlässigt man die Glieder der niedrigsten Ordnung, so kann man die Gleichung schreiben:

1) Wietlisbach, Monatsber. der Berl. Ak. 1879. p. 280–283.

2) Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism 2. p. 377–379. Oxford 1873.

$$w_4 c_1 \left\{ 1 + w' \left( \frac{2c_2}{(c_1 + c_2)w_1} + \frac{c_1}{(c_1 + c_2)w_2} \right) \right\} \\ = w_3 c_2 \left\{ 1 + w' \left( \frac{2c_1}{(c_1 + c_2)w_2} + \frac{c_1}{(c_1 + c_2)w_1} \right) \right\}.$$

Berücksichtigt man, dass die zweiten Glieder in den Klammern klein sind im Vergleich zu 1, so erhält man;

$$(19) \quad w_4 c_1 \left\{ 1 + \frac{w'}{c_1 + c_2} \left( \frac{c_2}{w_1} - \frac{c_1}{w_2} \right) \right\} = w_3 c_2,$$

oder in erster Annäherung, wenn  $w_1 = w_2 = \infty$  gesetzt werden dürfen:  $w_4 c_1 = w_3 c_2$ .

Bei Condensatoren mit sehr grossem Widerstand des isolirenden Mediums fallen die Bedingungen für das Nullwerden des Brückenstroms und für die Phasendifferenz  $\frac{1}{2}\pi$  in eine Gleichung zusammen, welche sich noch dadurch auszeichnet, dass in ihr die Schwingungsdauer der Wechselströme nicht vorkommt.

## II. Versuche über die Verbreitung electricischer Schwingungen in einem verzweigten Leitersystem.

Die im ersten Abschnitt mitgetheilten theoretischen Untersuchungen ergaben eine Anzahl von Beziehungen zwischen Widerständen, Inductionspotentialen und Condensatorcapacitäten, von denen die wichtigsten durch Versuche zu prüfen waren. Es handelte sich also darum, electricische Sinusschwingungen zu erzeugen, diese durch die Wheatstone'sche Drahtcombination zu leiten, wobei die bewegliche Rolle im Brückendraht sich befinden muss, und dann durch Veränderung eines passend gewählten Seitenwiderstandes es dahin zu bringen, dass die Rolle keine Ablenkung erfährt.

In der Einleitung habe ich darauf hingewiesen, dass man electricische Sinusschwingungen entweder durch einen Magnetinductor oder durch Verbindung eines gewöhnlichen Inductionsapparats mit Condensatoren hervorbringen kann. Da mir bei Beginn dieser Untersuchungen ein passender Magnetinductor nicht zu Gebote stand, so habe ich zunächst ausschliesslich die zweite Methode angewandt.

Zu Zweck wurde ein Inductionsapparat durch eine



schwache Kette getrieben, welche gerade noch hinreichte, denselben in Bewegung zu erhalten. Von dem einen Ende der secundären Rolle führte ein Draht zu der äusseren Belegung eines Condensators. Von dem anderen Ende ging die Leitung zunächst zu den festen Rollen des Electrodynamometers und dann zum Punkt *B* (Fig. 2) der Brückencombination, während Punkt *D* derselben mit der inneren Belegung des in der Figur nicht gezeichneten Condensators verbunden war. Der Inductionsapparat wurde dann in Gang gesetzt, sodass die Sinusschwingungen aller schnell aufeinander folgenden Inductionsstösse benutzt werden konnten. Selbstverständlich hatte ich mich zuvor über die directe Einwirkung derselben auf das Electrodynamometer orientirt. Wie zu erwarten war, ist dieselbe ganz erheblich kleiner, als wenn die Inductionströme in einem ununterbrochenen, metallischen Kreise circuliren. Sie hängt von der Capacität des eingeschalteten Condensators ab und ist derselben ungefähr proportional. Bei den schwächsten Condensatoren betrug dieselbe indess bei directer Einwirkung immer noch mehrere Hundert Scalentheile.

Die Condensatoren waren Reagenzgläschen, welche aussen mit Stanniol beklebt und mit Quecksilber gefüllt waren. Es wurden sechs solcher Gläschen benutzt. Je zwei derselben waren stets mit einander verbunden, sodass ich im ganzen drei verschiedene Condensatoren verwandte, deren Capacitäten mit  $C_I$ ,  $C_{II}$ ,  $C_{III}$  bezeichnet werden sollen.

Die Schwingungsdauer der Wechselströme wird mit grosser Annäherung durch die Formel gegeben:

$$(20) \quad T = \pi \sqrt{P \cdot C}.$$

In derselben bedeutet  $P$  das Potential der Inductionsrolle auf sich selbst und  $C$  die Summe der Capacitäten aller mit der Inductionsrolle verbundenen Condensatoren. Hierbei ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Inductionsrolle selbst einen Condensator repräsentirt. Diese Schwingungsdauer wird, wie ich bei einer früheren Gelegenheit<sup>1)</sup> gefunden habe, nicht wesentlich verändert, wenn die Widerstände

1) Oberbeck, Wied. Ann. 6. p. 216 u. 236—237. 1879.

des Schliessungskreises sehr erhebliche Veränderungen erfahren. Dagegen ist anzunehmen, dass weitere Condensatoren in dem verzweigten Kreise von Einfluss auf dieselbe sind.

Die Amplituden dieser Schwingungen nehmen schnell ab, sodass für jeden Inductionstoss die Stromstärke sich nach der Formel ändert:

$$J_0 = A \cdot e^{-at} \cdot \cos \frac{\pi t}{T}.$$

Die Grösse  $\alpha$  hängt in complicirter Weise von der Beschaffenheit des Stromkreises ab. Der Einfluss dieser Abnahme der Schwingungen wird am besten in jedem besonderen Fall erörtert.

Bei den früher entwickelten Formeln war stets die Voraussetzung gemacht, dass einzelne Leiterzweige der Brückencombination aus Drähten ohne erhebliche Selbstinduction bestehen. Doch war zu übersehen, dass dieselben einen grossen Widerstand haben mussten. Ich hatte hierzu anfänglich bifilar gewickelte Rollen von feinem Kupferdraht benutzt. Diese aus mehreren tausend Windungen bestehenden Rollen erwiesen sich aber später als schwache Condensatoren. Eine hier nicht weiter auszuführende Betrachtung zeigt nämlich, dass eine Rolle in einem Seitenzweige einer Brückencombination bei Wechselströmen so wirkt, als ob der Widerstand grösser wäre, als es in Wirklichkeit der Fall ist, wenn in ihr Extraströme auftreten, kleiner, wenn sie als Condensator wirkt. Diese Erscheinungen treten um so mehr hervor, je kleiner die Schwingungsdauer der Wechselströme ist. Bei den Kupferdrahtrollen fiel der „scheinbare“ Widerstand etwas zu klein aus, wenn man bei der Bestimmung Wechselströme benutzte. Ich habe dieselben daher durch Rollen von feinem Neusilberdraht ersetzt. Um gleiche Widerstandswerthe zu erreichen, war dann nur eine viel kleinere Anzahl von Windungen erforderlich. Dieselben waren ausserdem — selbstverständlich auch bifilar — an längere Holzcyliner gewickelt, sodass nur wenige Windungslagen einander bedeckten. Ich habe drei solcher Rollen benutzt, deren Widerstände anfänglich zu:

1024,6 S.-S., 797,7 S.-E. und 559,2 S.-E.



bestimmt waren. Hierbei waren constante Ströme benutzt worden. Es fand sich später mehrfach Gelegenheit, diese Widerstände auch bei Benutzung von Wechselströmen zu bestimmen. Die Abweichungen waren stets kleiner als 1 Proc. und würden schon durch Aenderungen der Zimmertemperatur ihre Erklärung finden. Der noch in den verschiedenen Formeln vorkommende Widerstand ( $w$ ) der beweglichen Electrodynamometerrolle betrug mit der Zuleitung: 142,7 S.-E. Ich gehe nun zur Besprechung der einzelnen Versuche über.

1. Versuche über das Inductionspotential einer Drahtrolle. — Die Rolle bestand aus 8000 Windungen feinen Kupferdrahts und gehörte zu einem Spiegelgalvanometer. Ihr Widerstand ( $w_1$ ) betrug: 2432 S.-E. Dieselbe bildete den Zweig 1 der Brückencombination. Zweig 2 bestand aus einem Siemens'schen Widerstandskasten, während die Zweige 3 und 4 aus den Neusilberdrahtrollen in verschiedenen Combinationen gebildet wurden.

Die Versuche wurden dann in der Weise ausgeführt, dass der Inductionsapparat in Gang gesetzt, und der Widerstand in dem Kasten solange verändert wurde, bis die bewegliche Rolle in Ruhe blieb. Hierbei mag noch bemerkt werden, dass bei nicht ganz genau senkrechter Stellung der festen und beweglichen Rolle in letzterer Inductionsströme erregt werden, welche selbstverständlich eine Störung verursachen. Der Einfluss derselben ist leicht zu erkennen, wenn man die Zuleitung zur beweglichen Rolle mit einem Commutator versieht. Beim Umlegen derselben muss bei richtiger Einstellung die bewegliche Rolle in Ruhe bleiben. Kleinere Differenzen, welche sehr schwer zu vermeiden waren, wurden dadurch eliminirt, dass der Widerstand des Kastens stets für beide Stellungen des Commutators bestimmt, und aus den gefundenen Widerständen das Mittel genommen wurde.

Die zu untersuchende Formel (13) lautete:

$$\beta^2 p_1^2 = \left( w_2 \frac{w_4}{w_3} - w_1 \right) (w_1 + w_2 + w'),$$

oder wenn man zur Abkürzung setzt:



$$(21) \quad g = \left( w_2 \frac{w_4}{w_3} - w_1 \right), \quad h = w_1 + w_2 + w_3$$

$$\beta^2 p_1^2 = gh.$$

Nimmt man Rücksicht auf die Abnahme der Amplituden, so ist bei den Berechnungen aus Formel (9) statt:  $\lambda = i\beta$ , zu setzen:  $\lambda = -\alpha + i\beta$ . Man erhält dann:

$$(\alpha^2 + \beta^2) p_1^2 = gh + \alpha p_1 (h - g).$$

Da indess  $\alpha$  jedenfalls klein ist im Vergleich zu  $\beta$ , so kann man auch schreiben:

$$(22) \quad \beta^2 p_1^2 = gh + \alpha p_1 (h - g).$$

Aus demselben Grunde muss das Product  $gh$  nahezu constant sein, welche Combination von Widerständen man auch in den Zweigen drei und vier hat.

Ferner zeigt die Formel, dass dieses Product um so grösser sein muss, je grösser  $\beta$  oder  $p_1$  ist. Ich habe mit Benutzung derselben Rolle die Grösse  $\beta = \pi/T$  dadurch verändert, dass ich das Inductorium mit verschiedenen Combinationen von Condensatoren verband.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt, in welcher die vorkommenden Grössen die durch die Gleichungen (21) festgestellte Bedeutung haben.

Tabelle I.

1. Condensator:  $C_I + C_{II} + C_{III}$ .

$w_4/w_3$	$w_2$	$g$	$h$	$g \cdot h \cdot 10^{-4}$	$h - g$
1,426	5502	5417	8063	4368	+2646
1,832	4562	5927	7125	4223	+1198
1,985	4299	6104	6866	4191	+762
3,259	2971	7250	5538	4015	-1712

2. Condensator:  $C_I + C_{II}$ .

1,426	6760	7211	9321	6721	+2110
1,832	5775	8149	8338	6794	+189
1,985	5450	8389	8017	6725	-372

3. Condensator:  $C_I$ .

1,426	8035	9030	10596	9566	+1566
1,832	6860	10137	9423	9552	-714
1,985	6460	10394	9027	9382	-1367

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Producte  $gh$  in jeder einzelnen Reihe annähernd übereinstimmen. Doch sind die Abweichungen zu gross, um aus Beobachtungsfehlern er-

klärt werden zu können. Auch zeigen dieselben, wenigstens in den Reihen 1 und 3, eine gewisse Regelmässigkeit, welcher eine gleichzeitige Abnahme von  $h - g$  entspricht. Nach der Formel (22) wäre das umgekehrte Verhalten zu erwarten gewesen. Diese Abweichung erklärt sich daraus, dass die Rolle gleichzeitig als Condensator gewirkt hat. Die im ersten Theil entwickelte Theorie ist so angelegt, dass man diesen Umstand leicht berücksichtigen kann. Mit Uebergang der Einzelheiten der Rechnung will ich nur bemerken, dass man zu der folgenden Formel gelangt, welche die Bedingung ausdrückt, dass die Phasendifferenz des Brückenstromes  $\pi/2$  beträgt:

$$(23) \quad \beta^2 Q = gh + R(h - g).$$

In derselben sind  $Q$  und  $R$  Functionen von  $p_1$ ,  $w_1$  und  $c_1$  der Capacität der Rolle. Die Grösse  $R$  kann negativ sein, wie es den Reihen 1 und 3 entspricht.

Die wahrscheinlichsten Werthe für  $\beta^2 Q$  erhält man, wenn man aus den Beobachtungen diejenigen auswählt, für welche  $h - g$  klein ist, resp. sein Vorzeichen wechselt. Dadurch erhält man:

$$1) \beta_1^2 Q = 4137 \cdot 10^4, \quad 2) \beta_2^2 Q = 6772 \cdot 10^4, \quad 3) \beta_3^2 Q = 9557 \cdot 10^4.$$

Diese Resultate gestatten noch eine weitere Prüfung.

Da  $\beta = \pi/T$ , so ist nach Gl. (20):

$$\beta^2 = \frac{1}{P \cdot C},$$

wo  $C$  die Summe der Capacitäten derjenigen Condensatoren bedeutet, welche mit dem Inductorium verbunden sind. Dieselben bestehen aber aus den in der Tabelle angegebenen Condensatoren und dem Condensator, den die Windungen der Rolle selbst bilden.

Nach einer später zu besprechenden Methode waren die Condensatoren unter sich verglichen, und es hatte sich ergeben:

$$C_{II} = 0,644 C_I, \quad C_{III} = 1,401 C_I.$$

Bezeichnet man die Capacität der Inductionsrolle mit  $x \cdot C_I$ , so waren die bei den drei Reihen benutzten Condensatoren:

$$1) (3,045 + x) C_I, \quad 2) (1,644 + x) C_I, \quad 3) (1 + x) C_I.$$

Man erhält daher zur Berechnung von  $x$  die Beziehung:  
 $4137 (3,045 + x) = 6772 (1,644 + x) = 9557 (1 + x).$

Hieraus ergeben sich die recht gut übereinstimmenden Werthe:

$$x = 0,5556, \quad 0,5672, \quad 0,5609.$$

Die Capacität der Inductionsrolle ist daher eine ziemlich bedeutende.

2. Versuche mit einem Condensator in dem Brückensystem. — Entprechend den Voraussetzungen der Formel (14) wurden die beiden Belegungen des zu untersuchenden Condensators mit  $A$  und  $B$  (s. Fig. 2) verbunden. Eine besondere Zweigleitung zwischen denselben bestand nicht weiter, sodass  $w_1$  den Widerstand des isolirenden Mittels ausdrückt. Im übrigen war die Anordnung und Ausführung der Versuche genau dieselbe wie in dem Fall 1.

Für die anzustellenden Versuche hatte es sich als vortheilhaft erwiesen, einen Condensator von möglichst grosser Capacität zu benutzen. Ich stellte einen solchen in bekannter Weise aus zehn Paraffinblättern her, welche durch Stanniolblätter getrennt waren. Die Blätter wurden fest gegeneinander gepresst und blieben unverändert in dieser Lage. Dieser Condensator erwies sich bei mehrfacher Wiederholung der einzelnen Versuche als ziemlich veränderlich. Die in dem Widerstandskasten einzuschaltenden Widerstände nahmen meist langsam ab, woraus auf eine Vergrösserung der Capacität zu schliessen war. Auch machte es einen kleinen Unterschied, ob das Inductorium längere Zeit in Thätigkeit gewesen war oder nach längerer Pause wieder in Gang gesetzt wurde. Nach dem ganzen Verlauf dieser Erscheinungen kam ich zu der Ueberzeugung, dass ein solcher Paraffinpapiercondensator sehr empfindlich gegen Temperaturänderungen ist, und dass seine Capacität mit steigender Temperatur so schnell zunimmt, dass schon die Veränderungen der Zimmertemperatur sich deutlich bemerkbar machen. Da ferner die schnell wechselnde Electrisirung der Belegungen eine Erwärmung des dielectricischen Mediums hervorbringt, so wird während des Versuchs die Capacität etwas gesteigert.



Ueber die Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur habe ich noch weitere Versuche angestellt, die ich im letzten Abschnitt mittheile. Schliesslich gelang es bei gleichmässig andauernder Thätigkeit des Inductoriums, einige Versuchsreihen auszuführen, bei denen die einzelnen mehrfach wiederholten Versuche miteinander übereinstimmten. Die Ergebnisse derselben sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt. Auch hier war das Inductorium nacheinander mit drei verschiedenen Condensatoren verbunden; ebenso wurden bei jeder Reihe verschiedene Verhältnisse von  $w_4/w_3$  benutzt. Zur Abkürzung mag in der zu prüfenden Formel (15) gesetzt werden:

$$(22) \quad g' = \frac{w_3}{w_4 w_2}, \quad h' = \frac{1}{w_2 + w'}.$$

Dann lautet dieselbe:

$$\beta^2 c_1^2 = g' h' - \frac{1}{w_1} (h' - g').$$

Nimmt man auch hier wieder Rücksicht auf die Abnahme der Amplituden, so erhält man: indem man  $\lambda = -\alpha + i\beta$  setzt:

$$(\alpha^2 + \beta^2) c_1^2 = g' h' + \left( \alpha c_1 - \frac{1}{w_1} \right) (h' - g')$$

oder einfacher:

$$\beta^2 c_1^2 = g' h' + \left( \alpha c_1 - \frac{1}{w_1} \right) (h' - g').$$

Die Tabelle ist ebenso wie Tab. I angeordnet. Die Widerstände  $w_2$  sind die direct beobachteten;  $g'$  und  $h'$  sind dann nach Gl. (22) berechnet.

Tabelle II.

1. Condensator:  $C_I + C_{II} + C_{III}$ .

$w_4/w_3$	$w_2$	$g' \cdot 10^7$	$h' \cdot 10^7$	$g' h' \cdot 10^{11}$	$(h' - g') 10^7$
1,284	3256	2391	2952	7058	+ 561
1,426	3019	2329	3186	7420	+ 857
1,822	2562	2130	3713	7910	+1583

2. Condensator:  $C_{III}$ .

$w_4/w_3$	$w_2$	$g' \cdot 10^7$	$h' \cdot 10^7$	$g' h' \cdot 10^{11}$	$(h' - g') 10^7$
1,284	2752	2829	3467	9809	+ 638
1,426	2575	2722	3698	10068	+ 976
1,832	2187	2496	4314	10766	+1818

3. Condensator:  $C_I$ .

$w_4/w_3$	$w_2$	$g' \cdot 10^7$	$h' \cdot 10^7$	$g' h' \cdot 10^{11}$	$(h' - g') \cdot 10^7$
1,284	2580	3018	3687	11127	+ 669
1,426	2380	2945	3986	11798	+ 1041
1,832	2032	2686	4623	12418	+ 1937

Auch in dieser Tabelle erweisen sich die Producte  $g'h'$  als nicht constant, sondern wachsen gleichzeitig mit den Differenzen  $h' - g'$ . Setzt man in Gl. (23):

$$\beta^2 \alpha^2 \cdot 10^{11} = z, \quad \left( \alpha c_1 - \frac{1}{w_1} \right) 10^4 = y,$$

so kann man aus je zwei Beobachtungen  $y$  bestimmen und dann die rechte Seite für alle drei Beobachtungen ausrechnen. Ich habe zur Bestimmung von  $y$  in jeder Reihe die erste und letzte Beobachtung benutzt. Es ergab sich:

für Reihe 1:

$$y = -0,833, \quad z = 6591, \quad 6706, \quad 6591, \quad \text{im Mittel: } \beta^2 c_1^2 = 6629 \cdot 10^{-11}.$$

für Reihe 2:

$$y = -0,811, \quad z = 9292, \quad 9276, \quad 9292, \quad \text{im Mittel: } \beta^2 c_1^2 = 9287 \cdot 10^{-11}.$$

für Reihe 3:

$$y = -1,018, \quad z = 10447, \quad 10738, \quad 10446, \quad \text{im Mittel: } \beta^2 c_1^2 = 10544 \cdot 10^{-11}.$$

Versucht man, aus den drei erhaltenen Zahlen in ähnlicher Weise wie bei der Inductionsrolle den Condensatorwerth der Inductionsspirale zu bestimmen, so gelangt man zu viel grösseren und nicht miteinander übereinstimmenden Resultaten. Hieraus ist zu schliessen, dass der in der Brückenverzweigung vorhandene Paraffincondensator von bedeutender Capacität einen erheblichen Einfluss auf die Schwingungszahl der Wechselströme ausgeübt hat.

Will man daher nach der besprochenen Methode Condensatorcapacitäten wirklich messen, so muss man eine periodische Stromquelle anwenden, deren Schwingungszahl unabhängig von dem in dem verzweigten System befindlichen Condensatoren ist.

3. Vergleichung zweier Condensatorcapacitäten. Wenn die Zweige 1 und 2 der Brückencombination durch Condensatoren mit den Capacitäten  $c_1$  und  $c_2$  gebildet wer-

den, deren innere Widerstände  $w_1$  und  $w_2$  als unendlich gross angesehen werden können, so fallen die Bedingungen der Stromlosigkeit des Brückendrahts und der Phasendifferenz  $\pi/2$  in die eine Gleichung:

$$c_1 w_4 = c_2 w_3$$

zusammen. Demnach erfordert die Vergleichung der Capacitäten nur Widerstandsmessungen der einfachsten Art.

Diese Methode ist an sich nicht neu; doch ist meines Wissens bisher weder das Inductorium als Stromquelle noch das Electrodynamometer als Messinstrument benutzt worden. Die Versuchsanordnung gestaltet sich hiernach folgendermassen. Der eine Pol der secundären Rolle des Inductoriums wird mit den beiden äusseren Belegungen der zu vergleichenden Condensatoren verbunden. Von dem anderen Pol geht die Leitung (vgl. Fig. 3) durch die feste Rolle  $R_1$  zu dem Verzweigungspunkt  $D$  und von dort durch die Leitungen  $DA$  und  $DC$  zu den inneren Belegungen, welche ausserdem noch durch eine Zweigleitung verbunden sind, welche die bewegliche Rolle  $R_2$  enthält. Sind die Widerstände ( $DA = w_4$ ,  $DC = w_3$ ) so abgeglichen, dass die oben angeführte Gleichung erfüllt wird, so darf die bewegliche Rolle keine Ablenkung erfahren. Da in diesem Fall die Potentiale in  $A$  und  $C$  gleiche Werthe haben, so löst sich wiederum jeder Inductionstoss in sehr kurze Sinusschwingungen auf. Hierdurch ist wohl die Möglichkeit einer Rückstandsbildung ganz ausgeschlossen. Der Einfluss einer inneren Leitung der isolirenden Mittel verhindert nicht die Anwendung der Methode. Auch dann darf die bewegliche Rolle keine Ablenkung erfahren, und Gl. (19) gibt die Möglichkeit, diesen Einfluss zu controliren.

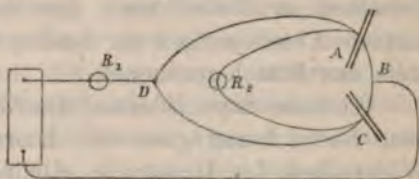


Fig. 3.

Ich habe gefunden, dass die auseinandergesetzte Methode sehr brauchbar ist. Nur muss man ein nicht zu kleines



Inductorium verwenden, da sonst die Schwingungen zu kurz werden.

Selbstverständlich müssen die eingeschalteten Widerstände möglichst frei von Selbstinduction sein und dürfen selbst nicht als Condensatoren wirken. Ich habe stets den einen Zweig aus einer der oben beschriebenen Neusilberdrahtrollen gebildet. Ihr Widerstand betrug anfänglich 559,2 S.-E. Nach längerer Zeit (und bei höherer Zimmertemperatur) wurde derselbe abermals mit constantem Strom gemessen und betrug 562,3 S.-E. Der andere Zweig wurde durch den Widerstandskasten gebildet und in demselben der Widerstand so lange verändert, bis kein Ausschlag des Electrodynamometers mehr beobachtet wurde. Auch hier ist es unerlässlich, die Zweigleitung zur beweglichen Rolle mit einem Commutator zu versehen und bei beiden Stellungen desselben zu beobachten. Aus den selbstverständlich nur kleinen Abweichungen der beiden Widerstandswerthe wurde stets das Mittel genommen.

Ich habe dann jedesmal die Zweige vertauscht und eine neue Beobachtung gemacht. Hierdurch lässt sich noch der Widerstand der Drahtrolle eliminiren und berechnen, wodurch man eine recht willkommene Controlé der Genauigkeit der Messung erhält. Bezeichnet man den Widerstand der Drahtrolle mit  $a$ , die beiden in dem Widerstandskasten beobachteten Widerstände mit  $x$  und  $x'$ , so gelten die Gleichungen:

$$x c_1 = a c_2, \quad x' c_2 = a c_1.$$

Also:

$$\frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{x'}{x}}, \quad a = \sqrt{x' x}.$$

Nach dieser Methode habe ich zunächst die oben besprochenen Quecksilbercondensatoren verglichen. In der folgenden Tabelle sind die hierbei erhaltenen Werthe zusammengestellt, wobei jedesmal unter der Bezeichnung des Condensators der in dem zugehörigen Zweige enthaltene Widerstand steht. Unter  $a$  sind die hieraus berechneten Widerstandswerthe der Rolle angegeben, in der letzten Columne stehen die berechneten Verhältnisse der Capacitäten.

Tabelle III.

1.	$C_I$ $a$	$C_{II}$ 870	$C_I$ 361	$C_{II}$ $a$	$a$ ber. 560,4	$C_{II}/C_I$ 0,8441
2.	$C_I$ $a$	$C_{III}$ 400,5	$C_I$ 786	$C_{III}$ $a$	$a$ ber. 561,1	$C_{III}/C_I$ 1,401
3.	$C_{II}$ $a$	$C_{III}$ 258	$C_{II}$ 1215	$C_{III}$ $a$	$a$ ber. 559,9	$C_{III}/C_{II}$ 2,170
4.	$C_I + C_{II}$ $a$	$C_{III}$ 650	$C_I + C_{II}$ 486,7	$C_{III}$ $a$	$a$ ber. 562,5	$C_I + C_{II}/C_{III}$ 1,156

Aus Reihe 1 und 2 kann man  $C_{III}/C_{II}$  und  $C_I + C_{II}/C_{III}$  berechnen. Man erhält: 2,175 und 1,170.

Derartige Versuche habe ich noch vielfach angestellt. Ich will indess nur noch auf eine früher angeregte Frage eingehen. Bei der Benutzung eines Paraffinpapiercondensators war es mir wahrscheinlich geworden, -dass die Capacität desselben schnell mit der Temperatur zunimmt. Um dies genauer festzustellen, wurde um das cylindrische Gefäß eines empfindlichen Thermometers ein kleiner Condensator gelegt, bestehend aus zwei Stanniol- und zwei Paraffinpapierblättern, und diese zusammen in ein kleines Reagenzglas gesteckt, sodass die Blätter fest zusammengepresst wurden. Mit den beiden Stanniolblättern waren Drähte verbunden. Das Reagenzglas wurde in Wasser getaucht, dessen Temperatur verändert werden konnte. Es ist anzunehmen, dass der Condensator dieselbe Temperatur hatte, wie das in demselben steckende Thermometer. Die Capacität wurde dann bei verschiedenen Temperaturen nach der oben besprochenen Methode mit einem Quecksilbercondensator, dessen Capacität ich kurz durch  $C$  bezeichnen will, verglichen. Die Neusilberdrahtrolle und der Widerstandskasten wurden bald mit dem einen, bald mit dem anderen Condensator verbunden. Der Widerstand der Rolle ist hier in runder Summe zu 560 S.-E. angenommen.

Zunächst wurden einige Bestimmungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gemacht; darauf wurde das Wasser bis etwa auf 40° erwärmt und dann während der langsamen



Abkühlung desselben weitere Beobachtungen angestellt. Dieselben sind in der folgenden Tabelle enthalten, und zwar gibt die erste Columnne die Temperatur des Paraffinpapiercondensators, während unter  $P$  und  $C$  diejenigen Widerstände angegeben sind, welche sich in den Zweigen des Paraffin- und des Quecksilbercondensators befanden.

Tabelle IV.

$t^{\circ}$	$P$	$C$	$P/C$		$t^{\circ}$	$P$	$C$	$P/C$	
15,6	560	402,5	0,7187	—	32,5	327,5	560	1,710	—
15,8	777,5	560	0,7219	—	25,8	560	634,5	1,133	1,122
16,0	560	409	0,7303	—	25,7	503,5	560	1,112	
37,2	560	1440	2,590	—	25,2	516,5	560	1,084	1,080
36,6	232	560	2,396	—	25,2	560	612,5	1,094	
35,6	560	1275	2,277	—	15,8	762,5	560	0,7378	—
33,4	307,5	560	1,821	1,826	15,2	772,5	560	0,7249	—
33,1	560	1025	1,830						

Die letzte Columnne gibt übersichtlich die Aenderungen der Capacität mit der Temperatur. Infolge der Erwärmung von 15 auf 37° steigt dieselbe auf mehr als das Dreifache, nimmt regelmässig bei der Abkühlung ab und erlangt nach derselben bei 15° einen Werth, der nur sehr wenig den Anfangswerth übertrifft.

Eine ganz ähnlich verlaufende Reihe erhielt ich, als ich das Paraffinpapier durch Schreibpapier ersetzte, welches mit Oel getränkt war.

Diese Ergebnisse sind, wie ich glaube, nicht ohne Interesse, da oft bei experimentellen Untersuchungen solche Papiercondensatoren verwandt werden. Andererseits darf aus den angestellten Versuchen noch nicht geschlossen werden, dass die dielectricischen Constanten des Paraffins und Oels sich so erheblich mit steigender Temperatur verändern. Vielmehr ist zu berücksichtigen, dass man es hierbei mit einer sehr complicirten Erscheinung zu thun hat, indem das Papier selbst als ein mässig guter Leiter angesehen werden kann, welcher nur durch die isolirenden Schichten des Paraffins an der Berührung mit den Belegungen verhindert wird. Einen Einfluss der Leitungsfähigkeit des Isolators, welcher nach Gleichung (19) zu erkennen sein müsste, wenn man den



Widerstand der Brückenleitung ( $w'$ ) vergrößert, habe ich nicht constatiren können.

Die mitgetheilten Versuche können als Bestätigung der im ersten Abschnitt entwickelten Formeln gelten. Sie zeigen gleichzeitig, dass die angewandte Methode bei verschiedenartigen electrischen Messungen benutzt werden kann. Kann man die Schwingungszahl der Wechselströme genau bestimmen, so erhält man die Potentiale von Rollen auf sich selbst und die Condensatorcapacitäten in absoluten Maassen, sobald man die Widerstandseinheit in denselben ausdrückt.

Da es sich bei dieser Methode stets darum handelt, die sichtbare Wirkung der beiden Wechselströme an dem Electrodynamometer — die Ablenkung der beweglichen Rolle — auf Null zu bringen, da ferner der Ausdruck, welcher die Grösse dieser Wirkung angibt  $\frac{1}{2} AA' \cos \epsilon$  von den Amplituden der Einzelschwingungen und ihren Phasendifferenzen abhängt, also dieselben Bestimmungsstücke enthält, welche bei der Interferenz zweier Lichtstrahlen in Betracht kommen, so möchte ich zum Schluss für diese Gruppe von Erscheinungen die Bezeichnung: „electrodynamische Interferenz der Wechselströme“ vorschlagen.

Halle a. S., August 1882.

#### IV. *Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation; von Franz Streintz.*

(Aus dem 86. Bde. der Sitzungsber. d. Acad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. vom 6. Juli 1882; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 1.)

##### I. Abhandlung.

In einer im verflossenen Jahre veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> habe ich die durch Entladung von Leydener Flaschen hervorgerufene Wasserzersetzung electrometrischen Messungen unterzogen und wurde dabei zur Prüfung einer Vorstellung, welche

1) F. Streintz, Wien. Ber. 83. p. 618. 1881. Wied. Ann. 13. p. 644. 1881.

ich mir über die Natur dieser Erscheinung gebildet hatte, auf die Untersuchung eines speciellen Falles der galvanischen Polarisation geführt. Diese Untersuchung lieferte das Ergebniss, dass die Potentialdifferenz zwischen einer durch einen galvanischen Strom von nur kurzer Dauer mit Wasserstoff bedeckten Platinelectrode und einer gasfreien im Verlaufe der Zeit eine Umkehrung erfahre. Ich habe daraus den Schluss gezogen; dass sich Platin, welches Wasserstoff nur in okkludirtem Zustande enthalte, reinem Platin gegenüber electronegativ verhalte.

Den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete die Frage, wie sich andere Metalle, wenn sie ähnlichen Bedingungen unterworfen werden, verhalten. Ich wählte dazu einerseits ein Metall, welches H in weitaus grösserer Menge occludirt, wie Platin, das Palladium, andererseits aber traf ich eine Auswahl unter den übrigen Metallen, welche ein Absorptionsvermögen für H, soweit wenigstens bisher bekannt, nicht besitzen.

Dabei dehnte sich die Arbeit auf die Bestimmung von Grösse und Verlauf der sogenannten einseitigen Polarisationen oberhalb der Grenze der sichtbaren Wasserzersetzung aus. Die electromotorische Kraft der einseitigen Polarisationen findet man bekanntlich, wenn man eine der beiden Electroden des Voltameters einer gleichartigen gasfreien Electrode in electrometrischer Verbindung gegenüberstellt.

Bisher beschränkte ich mich darauf, die zwischen einem mit H bedeckten und einem gasfreien Metalle auftretende Polarisation zu bestimmen; sie soll kurzweg Wasserstoffpolarisation genannt und durch die Formel  $M/(M+H)$  bezeichnet werden. Die in Bezug auf die Wasserstoffpolarisation untersuchten Metalle waren vorläufig Palladium, Platin, Gold, Silber und Aluminium.

§ 1. Die Versuche wurden nach der von Fuchs<sup>1)</sup> angegebenen, neuerdings von den Hrn. Beetz<sup>2)</sup> und Fromme<sup>3)</sup>

1) Fuchs, Pogg. Ann. 156. p. 156. 1875.

2) Beetz, Wied. Ann. 10. p. 348. 1880.

3) Fromme, Wied. Ann. 12. p. 399. 1881.



benutzten Methode in nachstehender Weise angeordnet und ausgeführt.

Die Electroden befanden sich gewöhnlich in getrennten durch Glasheber untereinander communicirenden Gefässen *A*, *B*, *C* (Fig. 1) und standen in folgender Verbindung: Electrode *M* im Gefässe *A* mit der drehbaren Säule *h'* der bei meinen eingangs erwähnten Entladungsversuchen angewendeten Vorrichtung, *M<sub>H</sub>* in *B* sowohl mit einem Stromunterbrecher *D*, welcher zu dem Zinkpole der electrolysirenden Kette führte, als auch mit der Gasleitung des Hauses, *M<sub>O</sub>* in *C* endlich mit dem Kupferpole der Kette.

Die Electroden *M* und *M<sub>H</sub>* wechselten und bestanden aus Drähten, welche aus einem Stücke geschnitten waren und mit den der Schnittstelle zugewendeten Enden in die electrolytische Flüssigkeit tauchten.

Die Electrode *M<sub>O</sub>* wurde immer durch Platin gebildet.

Die Gefässe *A*, *B*, *C* waren mit stark verdünnter Schwefelsäure, im Raumverhältnisse 1:100, gefüllt; vor jeder Versuchsreihe wurde dieselbe zur thunlichsten Befreiung von absorbirten Gasen durch zwanzig Minuten im Kochen erhalten.

Zu den Messungen benutzte ich ein von Edelmann construirtes Electrometer, dessen (Cylinder-) Quadranten paarweise mit der Klemme der festen Säule *h*, beziehungsweise mit der Gasleitung verbunden waren, und dessen durch einen Magnet gerichteter Bügel mit einem Pole einer aus 200 Clark-Elementen bestehender Säule (deren anderer Pol zur Gasleitung abgeleitet war) geladen wurde.

Da das Electrometer nur mässige Dämpfung besass, so wurden stets die ersten Ablenkungen beobachtet. Dieselben waren bei einer bestimmten Stellung des Bügels zu den Quadranten nach beiden Seiten gleich gross und den Potentialdifferenzen genau proportional. Die Beobachtungen geschahen mit Fernrohr und Scala, welch' letztere so aufgestellt wurde, dass ihre Mitte nach erfolgter Symmetriestellung des Bügels mit dem Faden des Fernrohres zusammenfiel. Durch vorsichtiges Handhaben der Stellschrauben des Electrometers konnte, falls eine Veränderung der Ruhelage



eingetreten war, auf die ursprüngliche Einstellung zurückgegangen werden.

Ein Daniell-Normalelement gab eine erste Ablenkung von ungefähr 100 Theilstrichen; dieselbe konnte bei Anwendung von Astasirungsmagneten bis auf 400 Theilstriche erhöht werden. Gewöhnlich wurde die geringere Empfindlichkeit angewendet, da die Schwingungsdauer des Instrumentes in diesem Falle nur 3,1 Secunden betrug.

Bei der in Fig. 1 angegebenen Stellung der Säule  $h'$  sind beide Quadrantenpaare mit der Gasleitung verbunden; wurde  $h'$  auf  $h$  niedergelassen, so zeigte das Electrometer die Potentialdifferenz zwischen den Electroden  $M$  und  $M_H$  an. Unterbrecher  $D$  und Säule  $h'$  wurden mit beiden Händen bedient und konnten sowohl gleichzeitig, als auch in beliebiger Aufeinanderfolge umgelegt werden. So war es möglich, die Potentialdifferenzen zwischen  $M$  und  $M_H$  zu ermitteln:

1. vor dem Schliessen der Kette;
2. unmittelbar, d. h. mit Rücksicht auf die Schwingungsdauer des Electrometers, und beliebig nach erfolgtem Schliessen und
3. unmittelbar und beliebig nach erfolgtem Oeffnen des Stromes. Die ersten Werthe geben die schon vorhandenen zufälligen, die zweiten die der Grösse der Wasserstoffpolarisation entsprechenden, die dritten die den Verlauf derselben bestimmenden Potentialdifferenzen an.

§ 2. Bevor ich zur Mittheilung der für die Wasserstoffpolarisation gefundenen Werthe übergehe, will ich einige Bemerkungen über die möglicher Weise störenden Nebeneinflüsse voranschicken.

Diese Nebeneinflüsse können durch die zwischen den Drähten vorhandenen zufälligen Potentialdifferenzen, ferner auch durch Diffusion und Absorption von Gasen im Electrolyten entstehen.

Die Thatsache, dass zwei gleichartige Drähte, wenn sie selbst aus einem Stücke geschnitten sind, sich in angesäuertem Wasser fast nie electriscb indifferent gegeneinander verhalten, veranlasste mich, das übliche Verfahren zur Reinigung derselben zu prüfen. Es ergab sich, dass weder

ein Glühen der Drähte noch ein Auskochen derselben in Säuren den gewünschten Erfolg lieferte. Die Potentialdifferenzen wurden dadurch zuweilen kleiner, zuweilen aber auch grösser, sie traten bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne auf.

Wird einer von beiden Drähten allein erwärmt, sei es durch Auskochen in Säuren, sei es durch Glühen in einer Alkoholflamme, im Bunsen'schen Brenner oder im Schliessungskreise des galvanischen Stromes, und nach seiner vollständigen Abkühlung neben den anderen Draht gebracht und mit demselben verglichen, so zeigt er sich regelmässig electronegativ gegen den nicht erwärmten Draht.

Je höher die Temperatur ist, auf welche der eine Draht gebracht wurde, um so energischer ist im allgemeinen sein electrisches Verhalten.

Ich habe diese Beobachtung an Platin und Palladium gemacht.

Die zufälligen Potentialdifferenzen vollständig zu beseitigen, gelang mir nicht. Günstiger Weise sind dieselben aber meist durch lange Zeit constant, sodass man keinen grossen Fehler begehen wird, wenn man die zufälligen Potentialdifferenzen zu den gefundenen Resultaten algebraisch addirt.

Die Gefahr, dass Wasserstoff durch Diffusion aus dem Gefässe *B* in das Gefäss *A* und an die Electrode *M* wandere, suchte ich dadurch zu vermeiden, dass ich für *A* ein weites und tiefes Gefäss wählte und zur Communication zwischen *A* und *B* einen ungefähr 15 cm langen, capillar ausgezogenen Glasheber anwendete.

Um mich endlich zu überzeugen, inwiefern der an der Electrode *M* etwa haftende oder der von der Flüssigkeit in *A* absorbirte Sauerstoff der Luft die Resultate beeinträchtigen könne, stellte ich den folgenden Versuch an:

Die Electrode *M* wurde durch ein Platinblech gebildet, in welches eine grosse Anzahl feiner Löcher nach Art eines Siebes geschlagen war. Auf das Blech gekittet war ein kurzes Glasrohr, welches mit einem Kautschukschlauche verbunden zu dem Gashahne eines Hofmann'schen Volta-



meters führte. Das Glasrohr und ein Stück des Schlauches tauchten in das Gefäß *A*. Das mit dem Schlauche verbundene Rohr des Voltameters war mit Sauerstoff, welcher mehrere Stunden vor dem Versuche electrolytisch abgeschieden wurde, gefüllt.

*M* stand in dauernder Verbindung mit dem Electrometer, während an *M<sub>H</sub>* fortwährend Wasserstoff durch Electrolyse entwickelt wurde.

Zuerst war der Hahn des Voltameters geschlossen; das Electrometer zeigte die Potentialdifferenz zwischen gasfreiem und mit H bedecktem Platin an. Nachdem die Potentialdifferenz einen constanten Werth angenommen hatte, wurde der Gashahn geöffnet und während des mehrere Minuten dauernden Fließens des O-Stromes durch das Blech das Electrometer beobachtet. Es trat keine Vergrößerung der dauernden Ablenkung ein. Daraus folgt, dass der nicht unmittelbar aus seiner Verbindung in Wasser an der Electrode selbst abgeschiedene O electricisch unwirksam ist. Der Satz ist allerdings nur in Bezug auf Platin nachgewiesen, wird aber wahrscheinlich auch für die übrigen Metalle, sofern sie nicht chemisch verändert werden, gelten.

Hr. Beetz<sup>1)</sup> hat auf den wesentlichen Unterschied zwischen activem und nicht activem O an Platin und auch an Palladium in klarer Weise aufmerksam gemacht. Wenn Hr. Franz Exner<sup>2)</sup> die Beobachtung des Hrn. Beetz trotzdem missversteht, so kann ich mir dies nur durch seine Ansicht über die allgemeine Anwendbarkeit eines bedingungslosen Satzes der Aequivalenz zwischen Verbrennungswärme und electromotorischer Kraft erklären.<sup>3)</sup>

1) Beetz, Wied. Ann. 5. p. 1. 1878.

2) Exner, Wied. Ann. 12. p. 284. 1881.

3) Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen wie sich Hr. Exner die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe für die Verbrennungswärmen seiner Aequivalenzhypothese dienstbar zu machen bemüht. In seiner Abhandlung „Ueber die Natur der galvanischen Polarisation“ (Wied. Ann. 6. p. 364. 1879) wird zur Bestimmung der gesammten Wärmeentwicklung bei der Electrolyse von Chlornatrium für die Wärmetönung von Na, O eine Zahl 83944 und unmittelbar darauf



§ 3. Ich gehe nun daran, die Resultate mitzutheilen, welche die Frage nach der Abhängigkeit der electromotorischen Kraft der Wasserstoffpolarisation von der Natur der angewendeten Electrode ergab. Dabei musste die Bedingung erfüllt werden, dass die electromotorische Kraft der electrolysirenden Kette und der Widerstand im Stromkreise  $Cu\ M_o\ M_H\ Zn$  für alle Versuche constant blieben.

Letzterer Bedingung glaubte ich folgendermaassen zu genügen: die untersuchten Drähte hatten angenähert gleiche Dicke (0,4—0,5 mm), waren sämmtlich 23 mm lang und entweder direct oder mit Siegellack in Glas eingeschmolzen, wo sie die Flüssigkeitsoberfläche trafen. Die Electroden in den Gefässen *B* und *C* befanden sich stets an gleicher Stelle, die Gefässe selbst waren bis zu einer bestimmten Marke mit dem Electrolyten, dessen Zusammensetzung und Temperatur dieselbe blieb, gefüllt. Die Communication zwischen den Gefässen vermittelte ein und derselbe lange und dünne Glasheber.

In den Stromkreis  $Cu\ M_o\ M_H\ Zn$  war eine Sinusbussole eingeschaltet. Die damit angestellten Strommessungen ergaben, dass sich die Stromstärke bei Anwendung einer electrolysirenden Kette von drei Daniell trotzdem je nach der Natur der Electrode  $M_H$  veränderte (die Electrode  $M_o$  bestand, wie bereits erwähnt, immer aus demselben Platindraht). Da diese Veränderungen nicht im Sinne der jeweiligen electromotorischen Gegenkraft  $M|(M+H)$  erfolgten, so musste angenommen werden, dass dieselben auf Variation des Widerstandes zu schieben seien, welche das Auftreten des  $H$  an  $M_H$  bedingt. Die Absorption von  $H$  verkleinert diesen Widerstand, die Bildung grosser Gasblasen vergrössert ihn. Wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, entfallen für Platin und Palladium die grössten Werthe, für Aluminium, an welches Metall sich die Gasbläschen nach Art

bei der Electrolyse von Jodnatrium für die Wärmetönung derselben Verbindung die von Favre und Silbermann bestimmte Zahl 73510 gewählt. Die glänzende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen für die electromotorische Kraft der Polarisation braucht bei einer derartigen Procedur wahrlich nicht Staunen zu erregen.

einer Traube mit grossen Beeren ansetzen, die als relativ kleinsten sich ergebenden Werthe — die Intensitäten in Graden der Bussole ausgedrückt.

Pt	Pd	Au	Ag	Al
23,0	20,2	15,7	16,7	15,5
22,7	20,8	15,8	17,4	16,0
22,4	20,6	16,0	15,5	16,5
Mittel 22,7°	20,5°	15,8°	16,5°	16,0°

Die Beobachtungen wurden so aufeinander gereiht, dass auf die erste Horizontalreihe unmittelbar die zweite, auf die zweite unmittelbar die dritte folgte.

Bei Verwendung einer electrolysirenden Kette von drei Daniell erhielt ich die Tabelle I (siehe p. 849). Die erste Verticalcolumnne derselben gibt die Zeiten in Minuten, gerechnet vom Momente der Stromunterbrechung an; in den weiteren Columnnen befinden sich die den entsprechenden Metallen und Zeiten zugehörigen Potentialdifferenzen der Wasserstoffpolarisation  $M|(M+H)$  reducirt auf die Daniell-Einheit. (Das Electrometer hatte die grössere Empfindlichkeit.) Dabei sind die zu 0' gehörigen Werthe die unmittelbar vor Unterbrechung des Stromes gefundenen Potentialdifferenzen.

Der besseren Uebersichtlichkeit zuliebe sind die Zahlen, welche bei geschlossener Kette erhalten wurden, mit fetten Lettern gedruckt.

Die Tabelle gestattet folgende Schlüsse:

Die electromotorische Kraft der Wasserstoffpolarisation hängt wesentlich von der Natur der Electrode ab; sie ist am grössten für Gold, wie auch Hr. Fromme<sup>2)</sup> gefunden, am kleinsten für Aluminium.

Der Verlauf der Polarisation ist an verschiedenen Metallen verschieden und charakteristisch. Allen Metallen ist ein grösstes Absinken vom ursprünglichen Werthe in der Zeit, welche auf die Unterbrechung des Stromes unmittelbar

1) Unter Berücksichtigung von  $M|(M+H)$  (vgl. Tab. I.).

2) Fromme, l. c. p. 414.



Tabelle I.

Electrolysirende Kette = 3 D.

Zeit	Pd	Pt	Au	Ag	Al
(Zufällige Potentialdiff.)	-0,01	-0,04	+0,01	+0,02	-0,01

Der electrolysirende Strom durch 10 Secunden geschlossen:

0'	+0,571	+0,836	+0,862	+0,235	+0,320
1'	-0,051	+0,146	+0,329	+0,190	-0,004
3'	-0,073	-0,002	+0,188	+0,102	-0,012
5'	-0,074	-0,020	+0,115	+0,080	-0,020

Der electrolysirende Strom durch 1 Minute geschlossen:

0'	+0,691	+0,853	+0,937	+0,880	+0,356
1,5'	0,624	0,810	0,252	0,222	-0,052
3'	0,610	0,053	0,203	0,214	-0,055
5'	0,595	-0,008	0,150	0,207	-0,052

Der electrolysirende Strom durch 2 Minuten geschlossen:

0'	+0,759	+0,867	+0,914	+0,898	+0,140
2'	0,651	0,826	0,256	0,230	-0,059
4'	0,648	0,700	0,201	0,226	-0,066
6'	0,639	0,104	0,167	0,222	-0,079

Der electrolysirende Strom durch 5 Minuten geschlossen:

0'	+0,778	+0,875	+0,924	+0,905	+0,398
2'	0,662	0,838	0,273	0,238	-0,062
4'	0,670	0,827	0,226	0,233	-0,078
6'	0,667	0,802	0,184	0,231	-0,057

Der electrolysirende Strom durch 30 Minuten geschlossen; während der Electrolyse von 5 zu 5 Minuten gemachte Beobachtungen ergaben:

	+0,791	+0,871	+0,955	+0,921	+0,527
	0,794	0,874	0,962	0,930	0,547
	0,789	0,876	0,971	0,938	0,557
	0,796	0,874	0,973	0,938	0,568
	0,803	0,874	0,974	0,949	0,572
0'	0,804	0,868	0,970	0,951	0,575
1'	0,683	0,831	0,306	0,251	-0,050
2'	0,685	0,830	0,278	0,250	-0,060
3'	0,685	0,828	0,256	0,247	-0,042
4'	0,685	0,825	0,232	0,245	-0,055
5'	0,680	0,816	0,207	0,244	-0,057
6'	0,682	0,805	0,199	0,244	-0,050
7'	0,684	0,794	0,180	0,242	-0,049
8'	0,683	0,764	0,175	0,241	-0,049
9'	0,683	0,710	0,160	0,241	-0,047
10'	0,682	0,649	0,157	0,240	-0,046
15'	0,682	0,234	0,135	0,237	-0,037



folgt, gemeinschaftlich. Während aber die H-occludirenden Metalle, sobald ihnen nur Gelegenheit geboten war, grössere Mengen des Gases aufzunehmen, nur bis 15 Proc. ihres Anfangswerthes einbüssen, haben die Metalle Gold und Silber den weitaus überwiegenden Theil, Aluminium sogar den Gesamtwertb der electromotorischen Kraft verloren. Im ferneren Verlauf behält Palladium einen constanten Werth, während die übrigen Metalle noch weiter abnehmen.

Ein ganz abnormes Verhalten zeigt Aluminium. Sobald die Kette geöffnet ist, tritt eine Umkehrung im electrischen Verhalten ein, einerlei, ob die electrolysirende Kette kurze oder lange Zeit geschlossen war.

An Platin und an Palladium zeigen sich die Umkehrungen nur nach kurzer Dauer des electrolysirenden Stromes.

Zur Erweiterung der Kenntnisse über das von Graham zuerst untersuchte Verhalten des H zu Pd dürften vielleicht die beiden nachstehend beschriebenen Versuche beitragen.

Ein von vier Daniells gelieferter Strom wurde durch ein Voltameter mit Pd-Electroden geleitet. An der Anode begann gleich nach Stromschluss ziemlich lebhaft O-Entwicklung, während an der Kathode nicht die geringste Spur einer Gasabgabe zu bemerken war. Erst nach längerer Zeit traten einzelne kleine H-Bläschen auf, die sich allmählich vermehrten und vergrösserten. Nachdem endlich die Entwicklung an beiden Electroden lebhaft geworden war und über eine Stunde gedauert hatte, wurde der Strom unterbrochen; sofort hörte die O-Entwicklung auf, während die H-Abgabe zuerst noch mit ungeminderter Lebhaftigkeit anhielt und erst allmählich sparsamer zu werden begann.

Ich habe bei Anwendung kräftiger Ströme die H-Abgabe noch bis zu anderthalb Stunden nach Oeffnen der Kette mit der Lupe wahrnehmen können.

Wird ein schon benutztes Voltameter neuerdings in Thätigkeit versetzt, so dauert es wieder längere Zeit, bis freier H an der Kathode erscheint.

Dieser Versuch berechtigt zu der Annahme, dass der unmittelbar aus der Verbindung scheidende, also electrisch

energischere H von Pd in grösserer Menge absorbirt wird, als der nicht unmittelbar abgeschiedene.

Es ist bekannt, dass Pd durch die Aufnahme von H sehr brüchig wird; weder ein Glühen des Drahtes, noch die electrolytische Abscheidung von O an demselben stellt seine frühere Festigkeit auch nur angenähert wieder her, ein Beweis dafür, dass die Metallmolecüle auch nach ihrer Trennung von H ihre gestörte Anordnung beibehalten.

Zu einer Vorstellung über die Art des Austrittes von H aus Pd gelangt man, wenn man eine schon als Kathode benutzte Electrode zur Anode macht. Sobald der Stromwechsel eingetreten ist, hört die Gasentwicklung auf; am Electrometer ist noch die von der H-Polarisation bedingte Potentialdifferenz zu bemerken, welche in langsamer Abnahme begriffen ist. Wirkt der Strom weiter fort, so beginnen sich an der Electrode wieder Gasblasen zu bilden, und am Electrometer fängt die rasch sich erhebende O-Polarisation an, die H-Polarisation zu verdrängen. Wird aber der Strom jetzt unterbrochen, so verschwindet die vom O herrührende Potentialdifferenz rasch, um der entgegengesetzten zu weichen. Nach neuerlichem Schliessen und Oeffnen der Kette bemerkt man dieselbe Erscheinung; nur ist die O-Polarisation kräftiger, die H-Polarisation schwächer geworden, und der Uebergang findet weniger rasch statt. Ein fortgesetztes Schliessen und Oeffnen der Kette lässt das Ringen beider Polarisationen um die Herrschaft noch erkennen, bis endlich die O-Polarisation den Platz behauptet.

Dieses Phänomen glaube ich folgendermassen erklären zu können: der entwickelte O wird zuerst den an der Oberfläche des Drahtes legirten H verbrennen. Dadurch wird den um eine Schicht gegen das Innere des Drahtes vorge drungenen H-Molecülen der Weg zur Wanderung an die Oberfläche freigemacht. Es werden die zweite, dritte und und alle weiteren nach Innen gelegenen Drahtschichten von H befreit, welcher nach und nach die Oberfläche erreicht, um da zu Wasser zu verbrennen. Wird während dieses Processes der Strom unterbrochen, so stossen die zuletzt



nachdrängenden H-Molecüle auf keinen weiteren O-Vorrath und bedingen dadurch die Reste der H-Polarisation.

Zur Bestätigung der aus der Tabelle I gezogenen und zur Gewinnung von neuen Folgerungen theile ich in Tabelle II noch eine weitere Reihe von Beobachtungen mit, welche ich mit einer electrolysirenden Kette von fünf Daniells erhalten habe.

Die Electroden waren zu Beginn der Versuche gleichfalls noch unverwendet; der Strom blieb durch 61 Minuten geschlossen, während welcher Zeit in zuerst kürzeren, dann längeren Intervallen die Potentialdifferenzen gemessen wurden.

Die ersten der Werthe, welche den Verlauf der Polarisationen an den verschiedenen Metallen bestimmen, sind unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes gefunden. Ich habe ihnen die Zeitbestimmung 1,5 Secunden, die halbe Schwingungsdauer des diesmal weniger empfindlich gemachten Electrometers, beigelegt:

Tabelle II.

Electrolysirende Kette = 5 Daniell.

Zeit	Pd	Au	Ag	Al
(Zufällige Potentialdiff.)	-0,005	0	+0,062	-0,01
Der electrolysirende Strom wird durch 61 Minuten geschlossen:				
nach 10"	+0,737	+0,863	+0,330	+0,600
" 3'	0,800	0,892	0,836	0,653
" 5'	0,806	0,969	0,837	0,659
" 10'	0,814	1,014	0,848	0,653
" 15'	0,829	1,035	0,854	0,635
" 20'	0,837	1,048	0,856	0,624
" 25'	0,840	1,064	0,857	0,606
" 30'	0,844	1,078	0,859	0,600
" 35'	0,846	1,088	0,861	0,590
" 40'	0,845	1,096	0,862	0,578
" 45'	0,854	1,102	0,867	0,575
" 50'	0,855	1,111	0,867	0,568
" 55'	0,857	1,116	0,867	0,558
" 60'	0,859	1,123	0,867	0,548



Der Strom wird geöffnet und der Verlauf beobachtet:

Zeit	Pd	Au	Ag	Al
nach 1,5''	—	+0,358	+0,357	—0,091
„ 1'	+0,688	0,237	0,181	—
„ 2'	0,684	0,176	0,176	—0,150
„ 3'	0,684	0,147	0,175	—
„ 4'	0,684	0,131	0,174	—
„ 5'	—	0,122	0,173	—0,154
„ 6'	0,681	0,114	0,172	—0,155
„ 7'	0,682	0,107	0,171	—0,166
„ 8'	0,683	0,105	0,171	—0,177
„ 9'	—	0,100	0,171	—0,181
„ 10'	0,683	0,098	0,170	—0,170
„ 15'	0,683	0,085	0,170	—0,140
„ 20'	0,682	0,075	—	—0,135
„ 25'	0,683	0,068	0,170	—0,120
„ 30'	0,683	0,063	—	—0,115
18 Stunden	+0,669	+0,003	+0,005	—0,006

Die neu gewonnene Tabelle bestätigt die früher gezogenen Schlüsse und lässt auch den Einfluss erkennen, welchen die Zeitdauer der Schliessung der Kette auf die Grösse der H-Polarisation nimmt. So ist an Pd und Au ein stetes Ansteigen der Potentialdifferenzen zu beobachten, während an Ag ein constanter grösster Werth nach 45' erreicht ist, an Al hingegen ein Ansteigen nur in den ersten 5' stattfindet, worauf die Polarisation wieder continuirlich fällt, um im weiteren Verlaufe noch unter den der ersten Beobachtung bei geschlossener Kette zukommenden Werth herabzusinken.

Vergleicht man Tabelle II mit I, so bemerkt man, dass bei Anwendung der kräftigeren Kette die gleichen Zeiten entsprechenden H-Polarisationen an Pd, Au und Al grösser, an Ag kleiner ausgefallen sind.

Die folgende Tabelle III ist eine Fortsetzung der vorhergehenden Tabelle, da die Beobachtungen mit dem in II benutzten Voltameter ausgeführt wurden. Zuerst wurde drei Stunden hindurch mit fünf Daniell Wasser zersetzt und unmittelbar nach Stromschluss, ferner nach Ablauf der ersten und letzten Stunde je eine Beobachtung gemacht, dann trat zu den fünf Elementen nach sehr kurzer Stromunterbrechung

eine Noë'sche Thermosäule hinzu, welche eine electromotorische Kraft von fünf bis sechs Daniell entwickelte. Die so entstehende Kette blieb durch 15' geschlossen, während welcher Zeit drei in gleichen Intervallen liegende Beobachtungen erfolgten.

Tabelle III.

Zeit	Pd	Au	Ag	Al	Electrolys. Kette
Der electrolys. Strom durch 3 Stunden geschlossen:					5 Daniell
nach 1,5''	+0,960	+1,028	+0,963	+0,432	
„ 60'	0,944	1,116	0,942	0,426	
„ 180'	0,960	1,274	0,909	0,444	
Der electrolys. Strom durch 15 Minuten geschlossen:					10—11 Dan.
nach 5'	+1,018 <sup>1)</sup>	+1,350	+0,971	+0,532	
„ 10'	1,021	1,359	0,973	0,528	
„ 15'	1,021	1,365	0,968	0,532	
Der Strom wird geöffnet und der Verlauf beobachtet:					
nach 1,5''	+0,703	+0,410	+0,215	+0,184	
„ 1'	0,709	0,383	0,181	+0,004	
„ 2'	0,710	0,348	0,177	0	
„ 3'	0,716	0,273	0,176	-0,010	
„ 4'	0,709	0,236	0,174	-0,012	
„ 5'	0,709	0,217	0,173	-0,012	
„ 10'	0,707	0,190	0,165	-0,012	
„ 20'	0,704	0,189	0,153	-0,015	

Kaum ist der Strom von neuem geschlossen, so haben die Potentialdifferenzen ihre charakteristischen Werthe erreicht. Pd und Ag sind im Vergleiche zu der letzten bei geschlossener Kette angegebenen Beobachtung (s. Tab. II) sogar noch um 0,1 Daniell gestiegen, während Au und Al um ein Gleiches gefallen sind.

Die neue Kette von doppelter electromotorischer Kraft treibt diesmal alle Werthe in die Höhe.

Am Pd ist beim Beginne der freien Gasentwicklung kein Sprung in der Potentialdifferenz zu beobachten; Al hat durch den langen Stromschluss seine Energie zur Umkehrung bedeutend eingebüsst.

Da der Widerstand im Voltameter wegen des Verbindungsbügels zwischen den Gefässen *B* und *C* sehr beträchtlich

1) Beginn der Gasabgabe an der Electrode.



war, so werden sich die Stromstärken der electrolysirenden Kette in beiläufiger Annäherung wie deren electromotorische Kräfte, nämlich wie 3:5:10 verhalten. Die Vergrößerung der Gegenkraft  $M/(M+H)$ , zu der sich, wie ich hier nebenbei bemerke, auch eine vergrößerte Gegenkraft  $(M+O)/M$  gesellt, wird die Zahlen fünf und zehn allerdings herabdrücken.

§ 4. Es ist aus den bisher mitgetheilten Tabellen nicht zu ersehen, ob die geänderten Werthe für die H-Polarisation lediglich auf Rechnung der gesteigerten electromotorischen Kräfte der Kette, oder ob sie auch auf Rechnung der gleichfalls erhöhten Stromstärken zu setzen seien. Soll eine Abhängigkeit der Potentialdifferenzen der H-Polarisation von der Intensität der electrolysirenden Kette zu constatiren sein, so musste zu dem verhältnissmässig verringerten Widerstand des Voltameters noch ein beliebig zu verändernder Widerstand hinzugefügt werden.

Dazu tauchten die beiden, durch eine mit Siegelack überzogene Glasplatte parallel geführten und starr mit einander verbundenen Electroden  $M_H$  und  $M_O$  von 22,5 mm Länge und 17,5 mm gegenseitiger Entfernung in das über  $B$  mit  $A$  verbundene Gefäss  $C$ , während in den Stromkreis ein Siemens'scher Stöpselatalon, 10 000 S.-E. enthaltend, eingeschaltet wurde.

Um festzustellen, ob sich die Fuchs'sche Methode auch hier, wo das Potentialgefälle in der zwischen  $M_H$  und  $M_O$  gelegenen Flüssigkeitsschicht sehr bedeutend geworden, praktisch verwerthen lasse, wurde eine aus zwölf Chromsäure-Elementen bestehende Kette mit dem Voltameter  $C$  verbunden und die Electrode  $M_H$ , welche auf dem früher angegebenen Weg zur Erde führte, durch einen Draht, dessen Widerstand den nun entfernten Verbindungsbügeln gleichkam, mit der gasfreien, in das Gefäss  $A$  tauchenden Electrode  $M$  verbunden. Während der im Voltameter vor sich gehenden rapiden Gasentwicklung wurde  $M$  mit dem Electrometer in Contact gebracht. Es zeigte sich keine Veränderung der Ruhelage; es war also durch das starke Gefälle in  $C$  keine Störung entstanden, und die Methode mithin brauchbar.



Die folgende Tab. IV. (p. 857) wurde nur mit Pt-Electroden ausgeführt. Zur Electrolyse dienten sechs Bunsen'sche Elemente, deren Gesamtwiderstand ungefähr 3 S.-E. betrug. Die Kette blieb für jede Versuchsreihe durch elf Minuten geschlossen; während dieser Zeit geschahen die Beobachtungen in den auf der ersten Verticalcolumnne angegebenen Zwischenräumen. Die erste Horizontalcolumnne enthält die bei den verschiedenen Versuchsreihen verwendeten Rheostatenwiderstände  $\rho$  in Siemens-Einheiten ausgedrückt.

Der Verlauf der Polarisirung liess sich hier nicht bestimmen, da wegen der Diffusion der in unmittelbarer Nachbarschaft entwickelten Ionen Störungen eintreten. Es sind deshalb nur die unmittelbar nach Unterbrechung der Kette gefundenen Zahlen mitgetheilt.

Ich will auf die folgende Tabelle IV noch die Tabellen V und VI folgen lassen, um sie gemeinschaftlich besprechen zu können. Die Tabellen V, VI, welche wie IV mit bis dahin noch unbenutzten Electroden (ausgenommen Al in V) ausgeführt sind, geben die Beziehungen, welche zwischen der H-Polarisation und Stromintensität der electrolysirenden Kette bestehen, auch für Au- und Al-Electroden an. Der electrolysirende Strom bleibt während der von zwei zu zwei Minuten vorsichgehenden Veränderung des Rheostatenwiderstandes  $\rho$  stets geschlossen; die erste Verticalcolumnne gibt die Zeiten nach dem Schliessen des Stromes an.

Je weniger die Kette Widerstand zu überwinden hat, desto grösser werden die Potentialdifferenzen an den Electroden, und sie erreichen Werthe, welche meines Wissens bisher von keinem Beobachter gefunden wurden. Auch hier besitzt Au immer den grössten, Al den kleinsten Werth.

Da die O-Polarisation bei Verringerung des Widerstandes ebenfalls ansteigt, so wird man in Bezug auf die Gasamtpolarisation sagen können, dass die electrolysirende Kette eine bedeutendere Energie an das Voltameter abgibt, als zur Trennung des  $H_2O$  in gewöhnlichen H und O und zur Wärmeerzeugung nach Joule's Gesetz erforderlich wäre.<sup>1)</sup>

1) Danach müsste daselbst auch mehr Wärme auftreten, als Joule's Gesetz fordert, und müsste dieser Ueberschuss erzeugter Wärme besonders

(Zufällige Potentialdiff.)		+0,095	+0,067	-0,011	-0,013	-0,038	-0,018	-0,020	-0,030	+0,082	+0,085	+0,068
Zeit		$q = 10,000$	9,000	8,000	7,000	5,000	1,000	500	50	20	15	10
Der electrolysirende Strom wird durch 11 Minuten geschlossen.												
nach 1,5"	0,924	0,906	0,889	0,882	0,861	0,904	0,980	1,802	2,696	2,801	3,575	
" 5'	0,950	0,900	0,898	0,889	0,868	0,921	1,030	2,061	2,801	2,991	3,680	
" 10'	0,965	0,905	0,897	0,891	0,881	0,937	1,092	2,113	2,830	3,030	3,703	
Der Strom wird geöffnet.												
nach 1,5"	0,877	0,870	0,868	0,860	0,820	0,800	0,780	0,730	0,728	0,720	0,710	

Tabelle V.

Electrolysirende Kette = 6 Bunsen.

Zeit	$q$	Pt		Au		Al	
		(zufällige Potentialdifferenzen)		+0,004		+0,030	
1,5"	9000	0,877	0,867	0,867	0,543	0,534	0,543
2'	9000	0,876	0,896	0,896	0,534	0,534	0,534
4'	8000	0,867	0,916	0,916	0,532	0,532	0,532
6'	7000	0,876	0,932	0,932	0,526	0,526	0,526
8'	6000	0,877	0,952	0,952	0,524	0,524	0,524
10'	5000	0,879	0,974	0,974	0,520	0,520	0,520
12'	4000	0,894	0,997	0,997	0,533	0,533	0,533
14'	3000	0,908	1,025	1,025	0,546	0,546	0,546
16'	2000	0,936	1,068	1,068	0,571	0,571	0,571
18'	1000	0,944	1,135	1,135	0,631	0,631	0,631

Tabelle VI.  
Electrolysirende Kette = 6 Bunsen.

Zeit	$q$	Pt		Au		Al	
		(zufällige Potentialdifferenzen)		+0,008		+0,040	
1,5"	1000	0,934	1,116	1,116	0,578	0,578	0,578
2'	1000	0,944	1,171	1,171	0,573	0,573	0,573
4'	800	0,957	1,200	1,200	0,601	0,601	0,601
6'	600	0,984	1,241	1,241	0,622	0,622	0,622
8'	400	1,038	1,302	1,302	0,677	0,677	0,677
10'	200	1,203	1,442	1,442	0,769	0,769	0,769
12'	100	1,472	1,663	1,663	0,932	0,932	0,932
14'	80	1,616	1,763	1,763	1,010	1,010	1,010
16'	60	1,778	1,912	1,912	1,150	1,150	1,150
18'	40	2,030	2,412	2,412	1,403	1,403	1,403
20'	20	2,533	3,060	3,060	1,958	1,958	1,958
22'	10	3,136	3,370	3,370	2,553	2,553	2,553
24'	5	3,690	3,978	3,978	3,063	3,063	3,063
26'	0	4,728	5,090	5,090	4,010	4,010	4,010



Demnach wird man von einem Polarisationsmaximum in dem bisher gebrauchten Sinne nicht mehr sprechen können.

Das plötzliche Absinken der Polarisation (Tabelle IV) unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes auf einen zwischen kleinen Grenzen gelegenen Werth macht es erklärlich, dass diese Frage bisher noch nicht entschieden wurde. Es sind eben die Untersuchungen über die Polarisation bis in die jüngste Zeit fast durchweg nach Unterbrechung der electrolysirenden Kette vorgenommen worden, und so haben sie zum Theile die Begriffe über die „Natur“ dieser Erscheinungen nur verwirrt; die Herren Beetz und Fromme<sup>1)</sup> aber bedienten sich bei ihren im Laufe der letzten zwei Jahre veröffentlichten Arbeiten über diesen Gegenstand bedeutend schwächerer Ströme, da beide Herren als Hauptziel im Auge hatten, die erwähnte Hypothese des Hrn. Prof. Exner experimentell zu widerlegen.

Physik. Inst. der Univers. Graz.

#### V. Ueber Hrn. A. Guébbard's Darstellung der Aequipotentialcurven; von E. Mach.

(Aus dem 86. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. am 9. Juni 1882; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 2. 3.)

Auf der im Sommer 1881 zu Paris abgehaltenen Ausstellung electrischer Apparate war vorwiegend die Electrotechnik vertreten. Unter den Objecten, welche mehr den Theoretiker anzogen, zeichneten sich Hrn. Guébbard's nach dem Principe der Nobili'schen Ringe dargestellte Aequipotentialcurven durch ihre wunderbare Schönheit aus. Ueber die Natur und Bedeutung dieser Curven bestand aber zwischen

bei grosser Stromstärke bedeutend sein. (vgl. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., 2. Abth., p. 503).

1) Und vor einem Monate, als die vorliegende Untersuchung schon abgeschlossen war, Hr. Hallock (Wied. Ann. 16. p. 56. 1882).



Hrn. Guébhard und mir eine Meinungsdivergenz, welche mündlich nicht zum Austrag gebracht werden konnte. Da, wie ich aus neuerlichen Publicationen ersehe, auch andere sich nicht unbedingt Hrn. Guébhard's Meinung anschließen konnten, so will ich hier meine Ansicht kurz darlegen.

Wir denken uns eine planparallele Flüssigkeitsplatte, welche durch Eingießen einer Metallsalzlösung in eine Cuvette erhalten wird. Der Boden der Cuvette ist mit einer sehr dünnen, ebenen, versilberten Kupferplatte (paillon) bedeckt. Die Electroden sind Drähte, welche, ohne die Metallplatte zu berühren, in die Flüssigkeit eintauchen. Gibt man nun der Flüssigkeit durch Wachs oder einen anderen Isolator eine cylindrische Grenze, deren Leitlinie als Stromcurve zu den Fusspunkten der Electroden als Ein- und Ausströmungspunkten passt, so sollen durch die Electrolyse auf der Kupferplatte die Potentialniveaucurven der betreffenden ebenen Strömung sichtbar werden.

Thatsächlich sind nun die so entstehenden Curven in Fällen, welche sich berechnen lassen, den Potentialniveaucurven ausserordentlich ähnlich, und es wäre daher doch etwas gewagt, ohne weiteres zu behaupten, wie es geschehen ist, dass Hrn. Guébhard's Verfahren einfach auf einem Irrthum beruhe. Aber auch Hr. Guébhard kann nicht vollständig Recht haben, wie aus folgender Ueberlegung hervorgeht.

Electrolytische Abscheidung kann nur stattfinden, wo der Strom die Grenze eines Electrolyten passirt. Wäre es nicht durch die Versuchsanordnung schon für sich klar, so würden die Abscheidungen auf der Kupferplatte es nachweisen, dass wir es mit einer Strömung im Raume zu thun haben, welche theilweise aus der Flüssigkeit in die Kupferplatte übergeht. Gleiche Newton'sche Farbe erhalten wir, wo gleiche dicke Schichten sich ausgeschieden, also gleiche starke Stromcomponenten die Plattengrenze normal passirt haben. Die entstehenden Curven sind also zweifellos Curven gleicher Stromstärke, oder wie man hier auch sagen kann, Curven gleicher Stromdichte. Sie haben also an sich mit den Niveaucurven einer ebenen Strömung nichts

zu schaffen. Die Frage steht vielmehr jetzt so: „Wie können in dem gegebenen Falle einer Strömung im Raume die Potentialniveaucurven einer ebenen Strömung durch die bezeichneten Curven gleicher Stromstärke abgebildet werden?“

Die Antwort auf diese Frage ergibt sich schon durch eine unbefangene qualitative Untersuchung der Verhältnisse bei dem fraglichen Experiment. Wir verwenden aus Gründen, die sofort einleuchten werden, eine Holzcüvette mit einem dünnen Blechboden, füllen dieselbe mit Flüssigkeit und tauchen die Electroden ein. Untersuchen wir nun den Verlauf der Potentialfunction  $u$  bei dieser Anordnung.

Die beiden Enden eines Multiplicatordrahtes können leicht so in die Flüssigkeit getaucht werden, dass kein Ausschlag erfolgt. Eine geringe passende Verschiebung des einen Drahtes aus dieser Stellung bringt aber einen mächtigen Ausschlag hervor.

Legen wir die Enden des Multiplicatordrahtes von unten an den Blechboden an, so erhalten wir überhaupt nur sehr kleine Ausschläge. Die Werthe von  $u$  sind also sehr verschieden in der Flüssigkeit, nahezu gleich im Blechboden.

Kräftige Ausschläge erhalten wir im allgemeinen, wenn der eine Draht in die Flüssigkeit getaucht, der andere von unten an den Blechboden angelegt wird. Die Werthdifferenzen des  $u$  im Blechboden und der darüber befindlichen Flüssigkeit sind also im allgemeinen bedeutend.

Wir legen die bis an die Spitzen isolirten Enden des Multiplicatordrahtes (Fig. 2) geradlinig so zusammen, dass der eine Draht die Verlängerung des anderen bildet, und tauchen diese Combination in die Flüssigkeit ein. Hierbei ergibt sich fast gar kein Ausschlag. Erst wenn das tiefere Drahtende den Blechboden fast berührt, wird der Ausschlag plötzlich sehr kräftig.

Die Strömung ist daher in der flüssigen Planplatte wirklich merklich eine ebene und geht parallel dem Blechboden vor; sie wird nur in der Nähe des Bodens durch diesen modificirt.

Nehmen wir nun den extremen Fall an, der von der Wahrheit nicht weit abweicht, dass der Werth des  $u$  in dem Blech-



boden überall = 0 werde, so ist das Gefälle aus der Flüssigkeit in den Blechboden an allen Stellen merklich proportional dem Werth von  $u$  in der darüber stehenden Flüssigkeit. Die Normalstromcomponenten in die Metallplatte sind also selbst proportional  $u$ , womit die Antwort auf obige Frage gegeben ist.

Sollen die Werthe von  $u$  in der Flüssigkeit wirklich einer ebenen Strömung entsprechen, so darf der Stromtheil, welcher durch die Metallplatte geht, nur unbedeutend sein. Inwiefern diese Bedingung erfüllt ist, lehrt folgender Versuch. Wir nehmen zwei gleiche Cüvetten  $A, B$  aus isolirendem Material, leiten den Strom der Kette  $K$  (Fig. 2) durch dieselben und durch einen Draht  $PP$ . Nach dem Principe der Wheatstone'schen Brücke vergleichen wir durch den in den Brückendraht  $NQ$  eingeschalteten Multiplicator die nahe gleichen Widerstände von  $A$  und  $B$ . Legt man nun in die eine Cüvette  $B$  einen dünnen Metallboden ein, wie ihn Hr. Guébbard zu verwenden pflegt, so vermindert sich der Widerstand von  $B$  um etwa 10 Proc. Es geht also kein zu grosser Stromtheil durch die Metallplatte hindurch. Die Sache ändert sich natürlich wesentlich, wenn eine oder gar beide Electroden in  $B$  mit der Metallplatte in Berührung kommen. Der Widerstand  $B$  verschwindet im letzteren Falle. Solche Anordnungen sind unbrauchbar.

Betrachten wir nun die Sache von einer anderen Seite. Im allgemeinen kann zu einer ebenen, stationären Strömung (parallel der  $XY$ -Ebene) keine  $Z$ -Componente hinzutreten, ohne dass die erstere gestört wird. Fragen wir, ob eine solche Combination überhaupt möglich sei. Soll eine Strömung im Raume zugleich (mit Ausschluss der  $Z$ -Componente) eine ebene Strömung parallel der (horizontalen)  $XY$ -Ebene vorstellen, so hat die Potentialfunction  $\varphi$  die Gleichungen:

$$(1) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0, \quad (2) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0,$$

zugleich zu erfüllen, oder  $\varphi$  hat der Gleichung (2) und:



zugleich zu genügen. Aus (3) folgt  $\varphi$  in der Form:

$$\varphi = u \cdot z + v,$$

wobei  $u, v$  Functionen von  $x, y$  bedeuten. Dieser Ausdruck genügt auch (2), wenn  $u$  und  $v$ , für  $\varphi$  in (2) eingesetzt, diese Gleichung erfüllen. Die  $Z$ -Componente bildet in ihrer Intensität das  $\varphi$  der ebenen Strömung ab, wenn:

$$\varphi = u \cdot z, \quad \text{und demnach:} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = u.$$

Dieser Fall ist der einzige, in welchem die bezeichnete Aufgabe exact gelöst ist. Man sieht aber zugleich, dass derselbe physikalisch nicht realisirbar ist, denn  $\partial \varphi / \partial z$  ist von  $z$  unabhängig, und es müssten also durch die obere Flüssigkeitsgrenze dieselben Ströme eintreten, durch welche die entsprechenden Punkte der unteren austreten. Einer angenäherten physikalisch realisirbaren Lösung der Aufgabe steht aber nichts im Wege. Man erhält eine solche z. B. durch  $\varphi = u \cdot \cos \mu z$ , wobei  $u$  der Gleichung (2) genügt, und  $\mu$  eine sehr kleine Zahl ist. Denkt man sich die Flüssigkeit durch  $z = 0$  und  $z = +1$  begrenzt, so ist für erstere Grenze  $\partial \varphi / \partial z = 0$ , für letztere  $\partial \varphi / \partial z = -\mu \sin \mu u$ . An letzterer Grenze wird also durch die Stromintensitäten die Potentialfunction  $u$  abgebildet, welche der Gleichung  $\partial^2 u / \partial x^2 + \partial^2 u / \partial y^2 - \mu^2 u = 0$  genügt, die also für sehr kleine Werthe von  $\mu$  sehr nahe einer ebenen stationären Strömung entspricht. Die Betrachtung des particulären Integrales  $e^{\alpha x + \beta y + \gamma z}$  der Gleichung (1), welches man so einrichtet, dass es angenähert auch der Gleichung (2) genügt, führt leicht auf die angegebene Form.

Die experimentelle Untersuchung und die theoretische Ueberlegung führen also zu dem Resultate, dass bei Hrn. Guébbard's Versuchen eine Strömung im Raume stattfindet, bei welcher aber durch Curven gleicher Stromintensität die einer ebenen Strömung entsprechenden Curven gleicher Potentialfunction angenähert abgebildet werden können.

Hr. Guébbard hatte die Freundlichkeit, mir einige von ihm dargestellte Figuren zu übersenden. Ich habe nach seinem Verfahren selbst mehrere sehr schöne Figuren er-

halten, welche berechneten und für die Zwecke der Vorlesung graphisch dargestellten Fällen entsprachen. Meine hier mitgetheilten Anschauungen haben sich hierbei durchaus bestätigt.<sup>1)</sup>

Ich will bei dieser Gelegenheit noch eine allgemeine Bemerkung über die physikalische Bedeutung der Gleichung (1) hinzufügen, die bekanntlich in den verschiedensten Gebieten eine Rolle spielt. Die Grösse  $q$  können wir uns als eine mittelbar oder unmittelbar wahrnehmbare physikalische Charakteristik eines materiellen Punktes denken, welche nach Umständen der Temperatur, der Potentialfunction, dem Geschwindigkeitspotential, der Concentration einer Lösung u. s. w. entspricht. Das Bestehen des Gleichgewichtes, das Beharren eines stationären Vorganges, sowie jede Veränderung ist durch die Werthdifferenzen der physikalischen Charakteristik eines Punktes und der denselben umgebenden Punkte bestimmt. In einem physikalischen Continuum wird also, kurz gesagt, das Verhalten eines jeden Punktes durch die Abweichung des Werthes der physikalischen Charakteristik von einem gewissen Mittelwerth der Umgebung bestimmt sein. Sei  $q = f(x, y, z)$ , so ist für einen Nachbarpunkt der Werth von  $q$  gegeben durch  $f(x + h, y + k, z + l)$ , und wenn  $\psi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  eine in jedem Falle besonders zu bestimmende Function der Entfernung bedeutet, welche den gegenseitigen Einfluss der Punkte bestimmt, und die im allgemeinen sehr schnell mit dem Wachsen der Entfernung abnimmt, so nimmt der massgebende Mittelwerth meist die Form an:

1) Die Aehnlichkeit, welche Hr. Guébbard zwischen seinen Figuren und meinen Explosionsfiguren auf Russ findet, muss ich als eine sehr äusserliche betrachten. Sie würde nur dann grösser sein, wenn letztere Figuren statt der Interferenzlinien den Verlauf des Geschwindigkeitspotentials einer dauernden Schallbewegung sichtbar machen würden, was nicht der Fall ist. Dagegen möchte ich hier kurz bemerken, dass ich die unter dem Namen der „electrischen Schattenbilder“ von Hrn. Holtz beschriebene schöne Erscheinung mit schattengebenden Isolatoren und Leitern electrolytisch nachgeahmt habe. Ueber die Natur der Holtz'schen Erscheinung soll damit nicht gesprochen sein.



$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x+h, y+k, z+l) \psi \sqrt{h^2+k^2+l^2} \cdot dh \cdot dk \cdot dl}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \sqrt{h^2+k^2+l^2} \cdot dh \cdot dk \cdot dl}$$

Entwickelt man  $f(x+h, y+k, z+l)$  nach der Taylor'schen Reihe bis zu den zweiten Potenzen von  $h, k, l$ , und integrirt durch alle acht Octanten um den Punkt  $x, y, z$  herum, so fallen wegen des Zeichenwechsels alle mit ungeraden Potenzen von  $h, k, l$  behafteten Glieder aus, und es bleibt als Ausdruck des Mittelwerthes:

$$(4) \quad \varphi + \frac{m}{2} \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right),$$

$$\text{wobei:} \quad m = \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \psi \sqrt{h^2+k^2+l^2} \cdot h^2 dh dk dl}{\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \psi \sqrt{h^2+k^2+l^2} \cdot dh dk dl}.$$

Die Abweichung des  $\varphi$  vom Mittelwerthe der Umgebung ist demnach durch den zweiten Theil des Ausdrucks (4) gegeben. Die allgemeine Bedeutung des Ausdrucks (4) wird durch die angedeutete Betrachtung sehr nahe gelegt. Man erkennt aber zugleich, dass die Verwendung der Form (4) auf einer Näherung beruht. Nimmt der Werth von  $\psi$  mit dem Wachsen der Entfernung langsamer ab, so genügt die Entwicklung bis zu den zweiten Differentialquotienten nicht; man muss dann bis zu den vierten, sechsten u. s. w. fortschreiten. Alle Complicationen ergeben sich, wenn die Werthe von  $\varphi$  selbst auf jene von  $\psi$  Einfluss haben, wie dies z. B. aus den Versuchen von Forbes über Wärmeleitung hervorgeht. Ebenso wenig sind die sogenannten Artunterschiede der Electricität durch die jetzt gebräuchliche Annäherung darstellbar.

Dass die Tragweite der angedeuteten Betrachtung über das Gebiet der eigentlichen Physik hinausreicht, dass sie eine allgemeinere phänomenologische Bedeutung hat, wird am besten durch ein Beispiel klar. Ein Raum sei im



electrostatistischen Gleichgewicht. Dann ist (nach der Laplace'schen Gleichung) die Abweichung des Werthes von  $\varphi$  vom Mittelwerthe der Umgebung überall  $= 0$ . Nur an der Grenze von Isolatoren und Leitern besteht eine solche Abweichung, die wir Ladung nennen, ohne uns hierbei einen ladenden Stoff vorstellen zu müssen. Denken wir uns nun den Raum mit der Lichtintensität  $\varphi$  leuchtend, so würde das Auge jene positiven und negativen Abweichungen vom Mittelwerthe, jene Ladungen, sofort als Erhellungen und Verdunkelungen sehen. Die Abweichung vom Mittel spielt nämlich auch im Gebiete der Lichtempfindung eine Rolle, wie dies anderwärts ausgeführt worden ist.<sup>1)</sup>

## VI. *Die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elements; von Erasmus Kittler.*

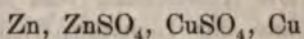
(Aus den Berichten der math.-phys. Classe der k. bayr. Acad. d. Wiss. zu München. Heft 4. 1882; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

### Einleitung.

Die meisten numerischen Angaben über die Grösse der electromotorischen Kraft galvanischer Combinationen sind auf die des Daniell'schen Elementes als Einheit bezogen. Nun werden einerseits für diese empirische Norm von verschiedenen Physikern verschiedene Flüssigkeiten in Anwendung gebracht, indem entweder verdünnte Schwefelsäure oder eine Lösung von Zinksulfat oder auch Salzlösungen aus der Reihe der Chloride mit dem Zink in Berührung treten; andererseits hat man bis in die jüngste Zeit der durch Concentrationsunterschiede bedingten Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft nicht genügend Rechnung getragen. So lässt es sich verstehen, dass fast jeder Arbeit ein anderes Daniell'sches Element als Norm zu Grunde gelegt ist, ohne dass man diese verschiedenen Einheiten selbst in genaue Beziehung zu einander gebracht hätte. Auf diesen

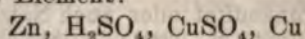
1) Mach, Wien. Ber. 57. II. Abth. Jan.-Heft. 1868.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVII.

Uebelstand, der es fast zur Unmöglichkeit macht, werthvolle Angaben verschiedener Autoren einem strengen Vergleiche zu unterziehen, ist übrigens schon mehrfach hingewiesen worden. Ich denke hierbei vorzugsweise an die Abhandlung Fromme's „über die constanten Ketten“<sup>1)</sup>, in welcher auch das Daniell'sche Element in der Zusammensetzung mit Zinksulfat einer umfassenden Untersuchung unterzogen wurde. Fromme bestätigt hierin die bereits von Svanberg<sup>2)</sup> angeführte Thatsache, dass die electromotorische Kraft der Combination:



mit Verdünnung der Zinksulfatlösung zu-, mit dem Gehalt an Kupfersulfat dagegen abnimmt. Kurz vor der Fromme'schen Arbeit sind zwei Berichte<sup>3)</sup> über denselben Gegenstand veröffentlicht worden, die in ihren Resultaten mehr oder minder von obigem abweichen. Insbesondere sind die theoretischen Erwägungen und praktischen Versuche Baumgartner's mit allem in dieser Richtung vorhandenen in directem Widerspruche, indem mit Verdünnung der Kupfersulfatlösung eine Erhöhung der electromotorischen Kraft eintreten sollte, während das Experiment selbst vollständige Constanz ergibt. Dieser Umstand findet nach Fromme's Ansicht in der von Baumgartner angewandten Methode eine hinreichende Erklärung, und man kann wohl über die wirklichen Verhältnisse im  $\text{ZnSO}_4$ -Element nicht mehr im Zweifel sein.

Dagegen lassen die bisher angestellten Versuche über das Daniell'sche Element:



noch mancherlei Lücken. Zwar ist längst bekannt, dass eine stärkere Säure die electromotorische Kraft erhöht; es ist dies von Poggendorff<sup>4)</sup>, Svanberg<sup>5)</sup> und Baumgartner<sup>6)</sup>

1) Fromme, Wied. Ann. 8. p. 326. 1879.

2) Svanberg, Pogg. Ann. 73. p. 290. 1848.

3) F. Streintz, Carl's Rep. 15. p. 6. 1879. G. Baumgartner ibid., p. 105.

4) Poggendorff, Pogg. Ann. 70. p. 60. 1845.

5) Svanberg, Pogg. Ann. 73. p. 290. 1848.

6) Baumgartner, Carl's Rep. 15. p. 105. 1879.



übereinstimmend constatirt, wenn auch J. Thomsen<sup>1)</sup> in seiner vielgenannten Arbeit über „chemische Energie und electromotorische Kraft“ für eine schwächere Säure eine grössere electromotorische Kraft findet. Dagegen blieb bis jetzt unerörtert, wie sich im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Element die freie Spannung ändert, wenn bei gleichbleibender Säure ein Unterschied in den Concentrationsverhältnissen des Kupfersulfats herrscht. Es liegt die Vermuthung nahe, dass auch hier mit Verdünnung des Kupfersulfats eine Minderung der electromotorischen Kraft sich geltend machen müsse; und es hat fast den Anschein, als ob man in dieser Voraussetzung experimentelle Studien unterlassen hätte. In Wirklichkeit bieten aber beide Elemente vollständig verschiedene Verhältnisse dar.

Die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes ist mitbedingt durch die an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende freie Spannung, diese selbst aber wird im allgemeinen je nach dem Concentrationsgrade der einen oder der anderen Flüssigkeit verschiedene Werthe annehmen. Während nun in der Combination  $\text{Zn}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}$  zwei Salze zur Verwendung kommen, die in ihren verschiedenprocentigen Lösungen eine dem Volta'schen Spannungsgesetze ähnliche Gesetzmässigkeit befolgen<sup>2)</sup>, zeigen die im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Element benutzten Flüssigkeiten diese Eigenthümlichkeit nicht. Es ist dies eine durch zahlreiche Beobachtungen erwiesene Thatsache, die ihre Richtigkeit behält, mag man die an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten auftretenden Spannungsdifferenzen mit den dort sich abspielenden chemischen Processen und deren Wärmetönungen in Zusammenhang bringen oder nicht. Gerade diese Thatsache aber ist es, die in beiden Combinationen eine nicht unwesentliche Rolle spielt. Es seien  $+D_1$  und  $+D_2$  die freien Spannungen in zwei verschiedenen, offen gedachten Daniell'schen Elementen, in welchen die das Zink umgebende Flüssigkeit F die gleiche ist, während

1) Thomsen, Wied. Ann. 11. p. 246. 1880.

2) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 353. 1858. Kittler, Wied. Ann. 12. p. 572. 1881. Sitzungsber. d. kgl. Acad. d. Wissensch. p. 113. 1881.



das erste Element eine concentrirte Kupfersulfatlösung  $V_1$ , das andere eine Verdünnung  $V_2$  enthält. Dann ist:

$$+ D_1 = \text{Cu} | V_1 + V_1 | F + F | \text{Zn},$$

$$+ D_2 = \text{Cu} | V_2 + V_2 | F + F | \text{Zn},$$

und beide Elemente sind unterschieden durch die Grösse:

$$\Delta = D_1 - D_2 = \text{Cu} | V_1 + V_1 | F + F | V_2 + V_2 | \text{Cu}.$$

Ist nun  $F$  eine Zinsulfatlösung  $L$ , so gilt die Beziehung:

$$V_1 | L + L | V_2 = V_1 | V_2,$$

und die Differenz  $D_1 - D_2$  lässt sich ausdrücken durch:

$$\Delta_L = D_1 - D_2 = \text{Cu} | V_1 + V_1 | V_2 + V_2 | \text{Cu}.$$

Es wird nun:

$$D_1 \leq D_2,$$

je nachdem  $\Delta_L$ , d. h. die electromotorische Kraft der Combination:

$$\text{Cu} | V_1 + V_1 | V_2 + V_2 | \text{Cu}$$

eine in obigem Sinne positive oder negative Grösse ist. Die directe Beobachtung liefert für die Potentialdifferenz:

$$\text{Cu} | V_1 + V_1 | V_2 + V_2 | \text{Cu}$$

einen positiven Werth, d. h. es ist:

$$D_1 > D_2;$$

die electromotorische Kraft des Elements:

$$\text{Zn}, \text{ZnSO}_4, \text{CuSO}_4, \text{Cu}$$

nimmt mit Verdünnung der Kupfersulfatlösung ab.

Da ferner die Grösse  $V_1 | V_2 = V_1 | L + L | V_2$  unabhängig von dem Concentrationsgrade der  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung, d. h.:

$$V_1 | V_2 = V_1 | L_1 + L_1 | V_2 = V_1 | L_2 + L_2 | V_2 = \dots$$

so folgt, dass die Abnahme  $\Delta_L$  zweier Elemente für zwei bestimmte  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen  $V_1$  und  $V_2$  und beliebig concentrirte Lösungen  $L$  die nämliche ist.

Diese Schlüsse werden hinfällig, wenn an Stelle der Salzlösung  $L$  eine Schwefelsäurelösung  $S$  tritt. In diesem Falle ist:

$$D_1 - D_2 = \text{Cu} | V_1 + V_1 | S + S | V_2 + V_2 | \text{Cu} = \Delta_s.$$

Es ist aber:

$$V_1 | S + S | V_2 \text{ nicht gleich } V_1 | V_2$$

sondern:

$$V_1 | S + S | V_2 = V_1 | V_2 \pm \alpha,$$

wobei  $\alpha$  eine Function des Gehaltes an Schwefelsäurehydrat. Somit wird auch die Differenz:

$$\Delta_s = D_1 - D_2$$

für zwei Daniell mit Kupfersulfatlösungen  $V_1$  und  $V_2$  nicht constant, sondern mit dem Concentrationsgrade der Schwefelsäure variiren.

Es kann daher nur eine specielle Untersuchung der einzelnen Fälle zur richtigen Entscheidung führen, und ich habe in Folgendem die Lösung dieser keineswegs leichten Aufgabe versucht.

#### § 1. Anordnung der Versuche.

Zur Bestimmung electromotorischer Kräfte bediene ich mich seit mehreren Jahren eines Edelmann'schen Cylinderquadrantenelectrometers, eines Instruments, dessen Güte ich durch zahlreiche Messungen hinreichend erprobt habe. Von dem Gebrauche einer Zamboni'schen Säule, wie ich sie früher zum Laden der Aluminiumnadel benutzt hatte, musste ich aber diesmal absehen. Die Versuche fallen in die Wintermonate, zu welcher Zeit trockene Säulen unter äusserst ungünstigen Heizungsverhältnissen unserer Laboratoriumsräume zu leiden haben.

Als Ladungssäule diene vielmehr eine von Hrn. Dr. Edelmann construirte Wasserbatterie aus 180 Volta'schen Elementen: Zink, Brunnenwasser, Kupfer.

Das Wasser befand sich in Reagenscylindern, die von unten durch eine Glasplatte getragen und voneinander durch Reihen von Glasstreifen getrennt gehalten wurden. Die freie Spannung dieser Kette erwies sich bald nach der Zusammensetzung als äusserst constant, sodass die durch ein und dieselbe galvanische Combination erzielte Ablenkung der Nadel wochenlang einen fast gleichen Werth annahm.

Diesem Umstande ist es wohl hauptsächlich zuzuschreiben, dass die einzelnen Messungen, die oft Monate auseinander liegen, meist nur Differenzen von 0,1 bis 0,2 Procent aufweisen, und dass die Grenze der Beobachtungsfehler 0,5 Procent niemals übersteigt.

Als sehr zweckmässig bewährten sich auch die in meiner letzten Arbeit erwähnten Heber, welche die Verbindung zwischen den getrennt stehenden Flüssigkeiten herstellten. Es sind dies rechtwinklig umgebogene, etwa 1 cm weite Glas-



röhren, die in der Mitte eine zum Eingiessen der Flüssigkeit bestimmte, mit Kork verschliessbare Oeffnung, an den Enden aber sehr enge Röhrchen tragen, sodass die Flüssigkeiten zwar in unmittelbare Berührung, aber nur in kleiner Fläche treten können.

Für jede Messung wurden sowohl die Flüssigkeiten als auch die Heber erneuert, ein zwar zeitraubendes Verfahren, aber unerlässlich, wenn die Resultate den Grad obiger Genauigkeit erreichen sollen.

Die in den Elementen verwendeten Substanzen waren als chemisch rein bezogen und von mir noch besonders auf ihre Reinheit geprüft worden. Die Salzlösungen und Verdünnungen des Schwefelsäurehydrats sind durch das spec. Gewicht, theilweise auch durch den Procentgehalt an Salz oder Säure charakterisirt. Da wir in unserem Laboratorium einen Destillationsapparat für Wasser besitzen, so konnte bezüglich der Gewinnung des zum Verdünnen bestimmten destillirten Wassers grosse Sorgfalt beobachtet werden. Von Metallen kommen Zink und Kupfer in Betracht. Das Zink war vollständig frei von Blei, Arsen, Antimon und sonstigen Verunreinigungen und in Stangen gegossen; zum Amalgamiren nahm ich verdünnte Schwefelsäure in dem Concentrationsgrade, in dem eben das Zink gebraucht werden sollte.

Die Kupferdrähte waren gleichfalls chemisch rein und ohne grosse Schwierigkeit sehr gleichmässig zu erlangen.

Die gesammte Aufstellung und Anordnung des Versuchsmaterials war insbesondere durch Anwendung des Beetz'schen<sup>1)</sup> Doppelschlüssels für electriche Leitungen so günstig und bequem, dass das Ablesen der Ruhelage der Electrometernadel, das gleichzeitige Einsenken der Metalle und des Hebers in die bereitstehenden Flüssigkeiten, sowie die Beobachtung der Ablenkung das Werk weniger Secunden war.

Da ich beim Beginne meiner Arbeit keine sicheren Anhaltspunkte über den Einfluss der Temperatur auf die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes besass, so

1) Beetz, Ber. d. kgl. b. Akad. d. Wiss. 1880. p. 451. — Wied. Ann. 10. p. 348. 1880.



musste ich dafür Sorge tragen, dass die zu verschiedenen Zeiten angestellten Beobachtungen auf möglichst gleiche Temperaturen bezogen sind.

## § 2. Das Normalelement.

Eine ganz besondere Aufmerksamkeit muss jener Combination geschenkt werden, die als Einheit allen anderen Bestimmungen zu Grunde gelegt wurde. Es ist dies ein Daniell'sches Element in der Zusammensetzung:

Amalgamirtes, chemisch reines Zink in verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,075 bei 18° C., chemisch reines Kupfer in concentrirter Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht 1,190 bis 1,200.

Die an dem nichtabgeleiteten Pole (Zink) auftretende freie Spannung wurde am Electrometer vor, zwischen und nach jeder Versuchreihe bestimmt, wobei jedesmal das Element vollständig neu hergestellt wurde. Ich hätte mir allerdings, wie ich am Abschlusse meiner Arbeit bemerkte, diesen Zeitaufwand theilweise ersparen können; es erwies sich nämlich mein Normalelement auch bei längerer Zusammensetzung als sehr constant.

Ich gebe in nachfolgender Tabelle eine der Versuchsreihen, die ich zur Prüfung des Elementes auf seine Constanz angestellt habe. Es wurde zunächst der Ausschlag für ein eben zusammengesetztes Element (Normalelement bez.) ermittelt. Alsdann blieb der Verbindungsheber mehrere Stunden in den beiden Flüssigkeiten, während die Metalle nicht eintauchten, sondern nur für den Moment der Beobachtung mit denselben in Berührung traten. Endlich liess ich auch die Metalle in den Flüssigkeiten und bestimmte von Zeit zu Zeit die Ablenkung der Nadel, während natürlich auch immer wieder das eigentliche Normalelement auf seinen Effect geprüft wurde.

Charakter des Elements	Zeitdauer der Zusammensetzung	Effect in Doppelmill. (2 m Abstand)	
Normalelement I	frisch zusammengesetzt	63,2	Normal- element 63,2
Normalelement II	" "	63,1	63,1
Normalelement III	" "	63,2	63,2
der Heber immer in den Flüssigkeiten, die Metalle nur wäh- rend der Beobachtung	1 Stunde	63,2	
	2 Stunden	63,1	
	3 Stunden	63,2	63,1
Heber und Metalle in den Flüssigkeiten	4 Stunden	63,2	
	5 Stunden	63,0	
	6 Stunden	63,0	63,0
	20 Stunden	62,7	63,1

Es war also innerhalb sechs Stunden eine wesentliche Aenderung der electromotorischen Kraft nicht eingetreten, und erst nach 20stündiger Zusammensetzung des Elements zeigte sich eine Abnahme von nur 0,6 Proc. Zu anderer Zeit angestellte Beobachtungen lieferten bei 24stündiger Zusammensetzung eine Abnahme von 0,5 bis 0,8 Proc., innerhalb der ersten sechs bis acht Stunden jedoch war niemals eine merkbare Differenz zu verzeichnen.

Dabei beliefen sich die Temperaturschwankungen im Maximum auf 2°.

Es entsteht die Frage, welchen Einfluss grössere Temperaturdifferenzen auf die electromotorische Kraft des Normalelementes haben.

Auch in dieser Richtung stellte ich vielfache Beobachtungen an. Ein Normalelement wurde mehrere Stunden lang in einem Wasserbade auf constanter Temperatur gehalten; dabei zeigte sich keine Aenderung der freien Spannung, obwohl die Combination zusammengesetzt blieb. Hierauf wurden die Flüssigkeiten in den Gläsern und im Heber auf dieselbe höhere Temperatur gebracht und von Zeit zu Zeit, während sich die Flüssigkeiten langsam abkühlten, die Ablenkung der Nadel bestimmt.



Temp. $t^{\circ}$	Ausschlag in Doppelmill.	Normal- element	Temp. $t^{\circ}$	Ausschlag in Doppelmill.	Normal- element
18,3	—	63,8	21,8	63,7	—
18,3	—	63,8	21,0	63,8	—
18,3	—	63,8	20,5	63,8	—
24,0	63,8	—	18,3	63,7	—
23,5	63,8	—	18,3	—	63,8
22,5	63,8	63,8	17,5	—	63,8

Es zeigte sich also innerhalb der  $6\frac{1}{2}^{\circ}$  Temperaturdifferenz keine merkbare Aenderung der freien Spannung.

Diese Eigenschaft zeichnet die beschriebene Combination vorthellhaft vor dem in England vielfach gebrauchten Elemente von Latimer Clark aus, das allerdings eine seltene Constanz, aber auch einen ziemlich hohen Temperaturcoëfficienten besitzt. Ich werde übrigens diesen Gegenstand in § 5 noch ausführlicher behandeln und bemerke nur noch an dieser Stelle, dass

1 Latimer Clark bei  $18^{\circ}$  C. = 1,217 Einh.

1 Element: -Zink, conc. Zinksulfat, conc. Kupfersulf., Kupfer = 0,886 Einh.  
der von mir gewählten Combination beträgt, sodass die drei Elemente für die Temp.  $t = 18^{\circ}$  C. in dem Verhältnisse stehen:  
886:1000:1217.

§ 3. Ueber die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes von dem Concentrationsgrade der Schwefelsäure.

Aus reinem Schwefelsäurehydrat vom specifischen Gewicht 1,84 und destillirtem Wasser stellte ich eine Anzahl Verdünnungen her, von denen die an Schwefelsäure reicherer durch das specifische Gewicht, die übrigen durch spec. Gewicht und Volumenverhältniss des Wassers zu verdünnten Säuren charakterisirt sind.

Die Beobachtungen beziehen sich auf Lösungen vom spec. Gewicht 1,357 herab bis zu einer Verdünnung, die in einem Liter Wasser einen Tropfen Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,075 enthielt. Ich habe bereits erwähnt, dass ich als Amalgamsäure Schwefelsäure, und zwar in dem Concentrationsgrade wählte, der für die betreffenden Messungen selbst angewandt werden sollte. Dies ist natürlich nur bis



zu einer gewissen Grenze möglich; ist die Säure zu schwach, so vermag dieselbe das Zink nicht mehr von der Oxydschicht zu befreien, und es ist die Verwendung eines stärkeren Concentrationsgrades nicht zu umgehen.

Da nun aber das so amalgamirte Zink mit schwachen Säuren in Berührung treten soll, so muss dafür gesorgt werden, dass letztere durch die stets am amalgamirten Zink sich vorfindenden Säurereste nicht in ihrem Charakter eine Aenderung erleiden. Man muss also das Zink vor dem Gebrauche längere Zeit in derjenigen Verdünnung abwaschen, deren Verhalten eben geprüft werden soll.

Aus diesem Grunde ist es geradezu unmöglich, das Verhalten von amalgamirtem Zink in reinem Wasser zu constatiren; auch das sorgfältigste Abwaschen und Abreiben genügt nicht, um die letzten Spuren der Amalgamsäure zu verwischen, und es ist infolge dessen eine Constanz der freien Spannung von vornherein nicht zu erwarten.

Ich habe wohl noch Verdünnungen in das Bereich meiner Untersuchungen gezogen, die noch weit unter der vorhin gegebenen Grenze liegen; ich bemerke aber ausdrücklich, dass die Mischung 1 l Wasser + 1 Tropfen verdünnter Säure vom spec. Gew. 1,075 das Minimum der Verdünnung sein dürfte, für welche noch constante Resultate erwartet werden konnten.

Es soll nun gezeigt werden, wie sich die freie Spannung im Daniell'schen Elemente ändert, wenn bei gleichbleibender Kupfersulfatlösung eine Aenderung in dem Verdünnungsgrade des Schwefelsäurehydrats eintritt. Die sich gleichbleibende  $\text{CuSO}_4$ -Lösung kann dabei entweder in allen Combinationen concentrirt oder in irgend einem bestimmten Grade der Verdünnung angewendet werden. Wir untersuchen zunächst den Einfluss der Concentrationsunterschiede der Säure, wenn eine gesättigte Kupfersulfatlösung das Kupfer umgibt.

Die in den nachfolgenden Tabellen gegebenen einzelnen Beobachtungsergebnisse entstammen meist ganz verschiedenen Zeiten; trotzdem sind dieselben von grosser Uebereinstimmung. Ich füge in der letzten Columnne unter der Bezeich-

nung  $\delta_m$  das Maximum der Beobachtungsdifferenzen für die betreffende Combination bei.

Tabelle I.

Concentrirte Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht  
1,190 bis 1,200.

Temperatur der Flüssigkeiten: 17—19° C.

Forth. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Electromotorische Kraft Normalelement = 1				$\delta_m$	
		Einzelne Beobachtungen					Mittel
1	$A = 1,357$ bei 17°	0,978	0,978	0,978	0,978	0,0 ‰	
2	$A = 1,266$ bei 19°	0,996	0,998	0,996	0,996	0,2 „	
3	$A = 1,222$ bei 16°	1,003	1,003	1,003	1,002	0,1 „	
4	$A = 1,186$ bei 16°	1,007	1,007	1,007	1,009	0,2 „	
5	$A = 1,133$ bei 16°	1,005	1,006	1,005	1,005	0,1 „	
6	$A = 1,075$ bei 18°	Normalelement				1,000	—
7	$A = 1,050$ bei 16°	0,997	0,997	0,997	0,998	0,997	0,1 „
8	$A = 1,037$ bei 17°	0,992	0,992	0,992	0,991	0,992	0,2 „
9	$A = 1,007$ bei 19°	0,981	0,980	0,979	0,975	0,979	0,5 „
10	$A = 1,0051$ bei 16: 750 ccm H <sub>2</sub> O + 75 ccm verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v. spec. G. 1,050	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977	0,2 „
11	$A = 1,0035$ bei 17°: 750 ccm H <sub>2</sub> O + 50 ccm verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v. spec. G. 1,050	0,971	0,973	0,973	0,972	0,972	0,2 „
12	$A = 1,0011$ bei 16°: 750 ccm H <sub>2</sub> O + 100 ccm verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v. spec. G. 1,007	0,965	0,965	0,966	0,966	0,966	0,2 „
13	11 H <sub>2</sub> O + 20 Tropf. verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v. spec. G. 1,250	0,954	0,954	0,954	0,954	0,954	0,0 „



Fortl. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Electromotorische Kraft Normalelement = 1				$\delta_m$	
		Einzelne Beobachtungen		Mittel			
14	1 l H <sub>2</sub> O + 11 Tropfen verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v. spec. G. 1,250	0,952	0,952	0,951	0,951	0,952	0,1 %
15	1 l H <sub>2</sub> O + 6 Tropfen verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v. spec. G. 1,250	0,948	0,947	0,948	0,948	0,948	0,1 „
16	1 l H <sub>2</sub> O + 2 Tropfen verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v. spec. G. 1,250	0,938	0,938	0,938		0,938	0,0 „
17	1 l H <sub>2</sub> O + 1 Tropfen verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v. spec. G. 1,075	0,920	0,920	0,921		0,920	0,1 „

Aus dieser Tabelle ergibt sich folgendes Resultat.

Die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes, in welchem das Kupfer von concentrirter Kupfersulfatlösung umgeben ist, wächst mit dem Gehalte an Schwefelsäurehydrat, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze; der Maximalwerth wurde beobachtet für einen Concentrationsgrad vom spec. Gewicht 1,186 (nach Gewichtstheilen circa 25 Proc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), während die Anwendung einer Säure vom spec. Gewicht 1,222 (circa 30 Proc.) bereits wieder eine Abnahme der freien Spannung erzielte. Das Maximum liegt also zwischen:

$$\Delta = 1,19 \quad \text{und} \quad \Delta = 1,22,$$

d. h. zwischen C = 25 und 30 Proc.

So lange keine zuverlässigen Messungen über die Potentialdifferenzen Zink|Schwefelsäure und Schwefelsäure|Kupfersulfat und deren Aenderungen mit dem Procentgehalt an Säure vorhanden sind, lässt sich wohl schwerlich entscheiden, wodurch der Zuwachs an freier Spannung bedingt ist. Die diesbezüglichen Angaben sind einander so widersprechend, dass sie unmöglich Anhaltspunkte zur Beantwortung obiger Frage bieten können. Dagegen dürfte die allmählich schwächer werdende Zunahme und der plötzliche Abfall der electromotorischen Kraft für stärkere Säuren eine Erklärung in dem allmählich sich steigenden Auflösen des Zinks und der



damit vermehrten Bildung von Zinksulfat finden, da ja bekanntlich diejenigen Daniell'schen Elemente, in denen das Zink von vornherein mit  $\text{ZnSO}_4$  umgeben ist, eine kleinere electromotorische Kraft als das  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Element aufweisen.

Eine ähnliche Ansicht entwickelt Fromme<sup>1)</sup>, der in seinen Untersuchungen über constante Ketten im Grove'schen Element ein durch die Schwefelsäure bedingtes Maximum der electromotorischen Kraft beobachtet, und zwar an der gleichen Stelle (zwischen 25- und 35 procentiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wie sich sie für das Daniell'schen Element gefunden.

Auch den Beobachtungsreihen Baumgartner's<sup>2)</sup>:

40 Vol.-Th. $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 100 Th. $\text{H}_2\text{O}$	$e = 1,06$
50   "       "       + 100   "       "	$e = 1,06$
80   "       "       + 100   "       "	$e = 1,07$
100   "       "       + 100   "       "	$e = 1,04$

ist zu entnehmen, dass eine stärker concentrirte Säure im Daniell'schen Element einen Abfall der electromotorischen Kraft bedingt.

In den nun folgenden tabellarischen Zusammenstellungen ist die concentrirte Kupfersulfatlösung durch irgend eine Verdünnung dieses Salzes ersetzt, während die verschiedenen Schwefelsäurelösungen den gleichen Procentgehalt wie in Tabelle I besitzen.

Tabelle II.

Verdünnte Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht 1,062 bei 17°.

(10 Gewichtsth.  $\text{CuSO}_4$  + 100 Gewichtsth.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Charakter der Schwefelsäure	Electromotorische Kraft Normalelement = 1		$\delta_m$
	Einzelne Beobachtungen	Mittel	
$A = 1,357$ bei 17°	0,991 0,991	0,991	0,0 %
$A = 1,266$ bei 19°	1,008 1,008	1,008	0,0 „
$A = 1,222$ bei 16°	1,015 1,015 1,015	1,015	0,0 „
$A = 1,186$ bei 16°	1,020 1,021 1,020 1,020	1,020	0,1 „

1) Fromme, Wied. Ann. 8. p. 342. 1879.

2) Baumgartner, Carl's Rep. 15. p. 209. 1879.

Fol. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Electromotorische Kraft Normalelement = 1				$\delta_m$
		Einzelne Beobachtungen		Mittel		
5	$\Delta = 1,133$ bei $16^\circ$	1,017	1,017	1,016	1,017	0,1
6	$\Delta = 1,075$ bei $18^\circ$	1,012	1,012	1,011	1,012	
		1,012	1,011	1,012	1,012	
		1,009	1,011	1,012	1,011	0,3
7	$\Delta = 1,050$ bei $16^\circ$	1,005	1,006	1,005	1,006	0,1
8	$\Delta = 1,037$ bei $17^\circ$	1,001	1,001	1,001	1,000	
		1,000	1,000	1,000	1,000	0,1
9	$\Delta = 1,007$ bei $19^\circ$	0,986	0,988	0,986	0,987	
		0,987			0,987	0,2
10	$\Delta = 1,0051$ bei $16^\circ$	0,981	0,981	0,981	0,981	0,0
11	$\Delta = 1,0035$ bei $17^\circ$	0,973	0,973		0,973	0,0
12	$\Delta = 1,0011$ bei $16^\circ$	0,965	0,965		0,965	0,0
13	1 l $H_2O$ + 20 Tropfen (1,250)	0,951	0,951	0,951	0,951	0,0
14	1 l $H_2O$ + 11 Tropfen (1,250)		—		—	—
15	1 l $H_2O$ + 6 Tropfen (1,250)	0,944	0,944	0,944	0,944	0,0
16	1 l $H_2O$ + 2 Tropfen (1,250)	0,933	0,934	0,934	0,933	
		0,933			0,933	0,1
17	1 l $H_2O$ + 1 Tropfen (1,075)		—		—	—

Tabelle III.

Verdünnte Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht  
1,0045 bei  $18^\circ$ .

(0,6 Gewichtsth.  $CuSO_4$  + 100 Gewichtsth.  $H_2O$ ).

Fol. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Electromotorische Kraft Normalelement = 1				$\delta_m$	
		Einzelne Beobachtungen					Mittel
1	$\Delta = 1,357$ bei $17^\circ$	1,022	1,019	1,019	1,019	1,020	0,3 %
2	$\Delta = 1,266$ bei $19^\circ$	1,027	1,027	1,027		1,027	0,0 "
3	$\Delta = 1,222$ bei $16^\circ$	1,032	1,033	1,033	1,034		
		1,034				1,033	0,2 "
4	$\Delta = 1,186$ bei $16^\circ$	1,038	1,039	1,039	1,039		
		1,039	1,038	1,038	1,039		
		1,038	1,041	1,041		1,039	0,3 "
5	$\Delta = 1,133$ bei $16^\circ$	1,034	1,033	1,033	1,034		
		1,033	1,031	1,033		1,033	0,3 "

Forth. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Electromotorische Kraft Normalelement = 1				$\delta_m$
		Einzelne Beobachtungen			Mittel	
6	$A = 1,075$ bei $18^\circ$	1,023	1,022	1,022	1,022	
		1,025	1,024	1,026	1,026	
		1,025	1,022	1,025	1,024	
		1,024	1,024	1,024	1,024	
		1,024				
					1,024	0,4 ‰
7	$A = 1,050$ bei $16^\circ$	1,020	1,021	1,020		
					1,020	0,1 „
8	$A = 1,037$ bei $17^\circ$	1,015	1,013	1,013	1,013	
		1,014	1,013	1,014	1,014	
		1,015				
					1,014	0,2 „
9	$A = 1,007$ bei $19^\circ$	0,999	1,001	1,999	1,000	
		1,001	1,000	1,000	1,999	
		0,999	0,999	0,998		
					0,999	0,3 „
10	$A = 1,0051$ bei $16^\circ$	0,989	0,989	0,989	0,989	
		0,989	0,989			
					0,989	0,0 „
11	$A = 1,0035$ bei $17^\circ$	0,975	0,975	0,975	0,976	
					0,975	0,1 „
12	$A = 1,0011$ bei $16^\circ$	0,966	0,967	0,966	0,966	
		0,966	0,965	0,965		
					0,966	0,2 „
13	11 H <sub>2</sub> O + 20 Tr. (1,250)	0,944	0,944	0,944		
					0,944	0,0 „
14	11 H <sub>2</sub> O + 11 Tr. (1,250)	0,935	0,935	0,935	0,934	
		0,934	0,933	0,933	0,931	
		0,933	0,933			
					0,934	0,4 „
15	11 H <sub>2</sub> O + 6 Tr. (1,250)	0,932	0,932	0,932		
					0,932	0,0 „
16	11 H <sub>2</sub> O + 2 Tr. (1,250)	0,920	0,920	0,920		
					0,920	0,0 „
17	11 H <sub>2</sub> O + 1 Tr. (1,075)	0,897	0,899			
					0,898	0,2 „

Tabelle IV.

Verdünnte Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht  
1,0015 bei  $16^\circ$ .

(0,2 Gewichtsth. CuSO<sub>4</sub> + 100 Gewichtsth. H<sub>2</sub>O.)

Forth. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Electromotorische Kraft Normalelement = 1				$\delta_m$
		Einzelne Beobachtungen			Mittel	
1	$A = 1,357$ bei $17^\circ$	—			—	—
2	$A = 1,266$ bei $19^\circ$	1,037	1,038	1,037	1,037	0,1 ‰
3	$A = 1,222$ bei $16^\circ$	1,043	1,044	1,044	1,044	0,1 „
4	$A = 1,186$ bei $16^\circ$	1,048	1,048	1,049	1,049	0,1 „
5	$A = 1,133$ bei $16^\circ$	1,042	1,042	1,041		
		1,041			1,042	0,1 „



Post. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Electromotorische Kraft Normalelement = 1				$\delta_m$
		Einzelne Beobachtungen			Mittel	
6	$\Delta = 1,075$ bei $18^\circ$	1,033	1,034	1,033	1,033	0,1 %
7	$\Delta = 1,050$ bei $16^\circ$	1,028	1,028	1,029	1,028	0,1 "
8	$\Delta = 1,037$ bei $17^\circ$	1,019	1,020	1,019	1,019	0,1 "
9	$\Delta = 1,007$ bei $19^\circ$	1,004	1,004	1,004	1,005	0,1 "
		1,005			1,004	0,1 "
10	$\Delta = 1,0051$ bei $16^\circ$	0,994	0,994	0,994	0,994	0,0 "
11	$\Delta = 1,0035$ bei $17^\circ$	0,976	0,976	0,976	0,976	0,0 "
12	$\Delta = 1,0011$ bei $18^\circ$	0,965	0,965	0,966	0,965	0,1 "
		0,965			0,965	0,1 "
13	1 l $H_2O$ + 20 Tr. (1,250)	0,938	0,936	0,936	0,937	0,2 "
14	1 l $H_2O$ + 11 Tr. (1,250)	0,931	0,931		0,931	0,0 "
15	1 l $H_2O$ + 6 Tr. (1,250)	0,926	0,926		0,926	0,0 "
16	1 l $H_2O$ + 2 Tr. (1,250)	0,915	0,915	0,915	0,915	0,0 "
17	1 l $H_2O$ + 1 Tr. (1,075)			—	—	—

Tabelle V.

Charakter der Schwefelsäure S		Concentrationsgrad der Kupfer- sulfatlösungen (Gewichtsth. Salz + 100 Gewichtsth. Wasser)			
		conc.	10 : 100	0,6 : 100	0,2 : 100
		$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$
$S_1$	$\Delta = 1,357$ bei $17^\circ$	0,978	0,991	1,020	—
$S_2$	$\Delta = 1,266$ bei $19^\circ$	0,996	1,008	1,027	1,037
$S_3$	$\Delta = 1,222$ bei $16^\circ$	1,003	1,015	1,033	1,044
$S_4$	$\Delta = 1,186$ bei $16^\circ$	<b>1,008</b>	<b>1,020</b>	<b>1,039</b>	<b>1,049</b>
$S_5$	$\Delta = 1,133$ bei $16^\circ$	1,005	1,017	1,033	1,042
$S_6$	$\Delta = 1,075$ bei $18^\circ$	<b>1,000</b>	1,011	1,024	1,033
$S_7$	$\Delta = 1,050$ bei $16^\circ$	0,997	1,006	1,020	1,028
$S_8$	$\Delta = 1,037$ bei $17^\circ$	0,992	1,000	1,014	1,019
$S_9$	$\Delta = 1,007$ bei $19^\circ$	0,979	0,987	0,999	1,004
$S_{10}$	$\Delta = 1,0051$ bei $16^\circ$	0,977	0,981	0,989	0,994
$S_{11}$	$\Delta = 1,0035$ bei $17^\circ$	0,972	0,973	0,975	0,976
$S_{12}$	$\Delta = 1,0011$ bei $16^\circ$	<b>0,966</b>	<b>0,965</b>	<b>0,966</b>	<b>0,965</b>
$S_{13}$	1 l $H_2O$ + 20 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,954	0,951	0,944	0,937
$S_{14}$	1 l $H_2O$ + 11 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,952	—	0,934	0,931
$S_{15}$	1 l $H_2O$ + 6 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,948	0,944	0,932	0,926
$S_{16}$	1 l $H_2O$ + 2 Tr. S. v. sp. G. 1,250	<b>0,938</b>	<b>0,933</b>	<b>0,920</b>	<b>0,915</b>
$S_{17}$	1 l $H_2O$ + 1 Tr. S. v. sp. G. 1,075	0,920	—	—	—

Um die in den Tabellen I bis IV niedergelegten Beobachtungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachten zu können, stelle ich die als Mittel für die electromotorischen Kräfte gefundenen Resultate in Tabelle V (p. 880) übersichtlich zusammen.

Das Normalelement, dessen electromotorische Kraft = 1 gesetzt ist, enthält Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,075 bei 18° C. und concentrirten Kupfervitriol.

Als untere Grenze der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes wähle ich die 16. Horizontalreihe; die in derselben aufgeführten vier Combinationen haben die Säure  $S_{16}$  (1 Liter + 2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,25) gemeinsam, unterscheiden sich aber durch den verschiedenen Procentgehalt ( $V_1, V_2, V_3, V_4$ ) an Kupfersulfat.

Ich bezeichne der Reihe nach die freien Spannungen der genannten vier Elemente mit:

$$D_{16,1} \quad D_{16,2} \quad D_{16,3} \quad D_{16,4},$$

wobei sich also der erstere Index auf die Säure, der andere auf die Kupfersulfatlösung bezieht; dann ist:

$$D_{16,1} = \text{Zn} | S_{16} + S_{16} | V_1 + V_1 | \text{Cu} = 0,938 \text{ D}$$

$$D_{16,2} = \text{Zn} | S_{16} + S_{16} | V_2 + V_2 | \text{Cu} = 0,933 \text{ D}$$

$$D_{16,3} = \text{Zn} | S_{16} + S_{16} | V_3 + V_3 | \text{Cu} = 0,920 \text{ D}$$

$$D_{16,4} = \text{Zn} | S_{16} + S_{16} | V_4 + V_4 | \text{Cu} = 0,915 \text{ D}.$$

Um nun den durch eine Verstärkung der Säure bedingten Zuwachs der electromotorischen Kraft zu erhalten, brauche ich nur obige Werthe  $D_{16,1}, D_{16,2}, D_{16,3}, D_{16,4}$  der Reihe nach von den in derselben Verticalreihe aufgeführten Zahlen zu subtrahiren.

Nehme ich beispielsweise die erste Verticalreihe, dann ist:

$$D_{1,1} - D_{16,1} = 0,978 - 0,938 = 0,040 \text{ D}$$

$$D_{2,1} - D_{16,1} = 0,996 - 0,938 = 0,058 \text{ D}$$

$$D_{15,1} - D_{16,1} = 0,948 - 0,938 = 0,010 \text{ D};$$

oder die zweite Verticalreihe:

$$D_{1,2} - D_{16,2} = 0,991 - 0,933 = 0,058 \text{ D}$$

$$D_{2,2} - D_{16,2} = 1,008 - 0,933 = 0,075 \text{ D}$$

u. s. f.



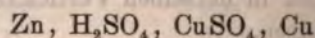
Auf diese Weise entsteht das nachfolgende Schema, das uns die Zunahme der electromotorischen Kraft in Tausendstel Einheiten veranschaulicht.

Tabelle VI.

Schwefelsäure		Kupfersulfat			
		conc.	10:100	0,6:100	0,2:100
		$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$
$S_1$	$\Delta = 1,357$	40	58	100	—
$S_2$	$\Delta = 1,266$	58	75	107	122
$S_3$	$\Delta = 1,222$	65	82	113	129
$S_4$	$\Delta = 1,186$	<b>70</b>	<b>87</b>	<b>119</b>	<b>134</b>
$S_5$	$\Delta = 1,133$	67	84	113	127
$S_6$	$\Delta = 1,075$	62	78	104	118
$S_7$	$\Delta = 1,050$	59	73	100	113
$S_8$	$\Delta = 1,037$	54	67	94	104
$S_9$	$\Delta = 1,007$	41	54	79	89
$S_{10}$	$\Delta = 1,0051$	39	48	69	79
$S_{11}$	$\Delta = 1,0035$	34	40	55	61
$S_{12}$	$\Delta = 1,0011$	28	32	46	50
$S_{13}$	20 Tropfen	16	18	24	22
$S_{14}$	11 „	14	—	14	16
$S_{15}$	6 „	10	11	12	11
$S_{16}$	2 „	0	0	0	0

Es zeigt sich somit, dass die aus Tabelle I gefolgerten Schlüsse auch dann noch ihre Gültigkeit haben, wenn an die Stelle einer concentrirten  $\text{CuSO}_4$ -Lösung irgend welche Verdünnung dieses Salzes tritt:

Die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes:



nimmt mit dem Procentgehalt der Säure zu; sie erreicht ein Maximum, das bei Anwendung concentrirter oder verdünnter Kupfervitriollösungen an der gleichen Stelle, nämlich für 25 bis 30 procentige Schwefelsäure eintritt; bei weiterem Gehalt an Schwefelsäurehydrat nimmt die freie Spannung wieder ab.

Die Erhöhung der electromotorischen Kraft vollzieht sich jedoch für die verschiedenen Concentrationsgrade des  $\text{CuSO}_4$  nicht in dem gleichen Verhältnisse. Es ist ja:



$$\begin{aligned}
 D_{4,1} - D_{16,1} &= 0,070 \text{ D.} & \text{und } D_{16,1} : D_{4,1} &= 1000 : 1075 \\
 D_{4,2} - D_{16,2} &= 0,087 \text{ D.} & D_{16,2} : D_{4,2} &= 1000 : 1093 \\
 D_{4,3} - D_{16,3} &= 0,119 \text{ D.} & D_{16,3} : D_{4,3} &= 1000 : 1130 \\
 D_{4,4} - D_{16,4} &= 0,134 \text{ D.} & D_{16,4} : D_{4,4} &= 1000 : 1146
 \end{aligned}$$

d. h. der Zuwachs wird um so bedeutender, je verdünnter die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung genommen wird, und er ist am grössten, wenn das Kupfer von reinem Wasser umgeben ist. Dies ergibt sich aus nachfolgender Zusammenstellung über die electromotorische Kraft der Combination  $\text{Zn}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$  für verschiedenprocentige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen.

Tabelle VII.

$d = 1,075$	$d = 1,050$	$d = 1,037$	$d = 1,007$	$d = 1,0051$	$d = 1,0035$	$d = 1,0011$	$\frac{11 \text{ H}_2\text{O}}{+ 15 \text{ Tropfen}} \text{ H}_2\text{SO}_4 (1,25)$	$\frac{11 \text{ H}_2\text{O}}{+ 11 \text{ Tropfen}}$	$\frac{11 \text{ H}_2\text{O}}{+ 6 \text{ Tropfen}}$	$\frac{11 \text{ H}_2\text{O}}{+ 2 \text{ Tropfen}}$	$\frac{11 \text{ H}_2\text{O}}{+ 1 \text{ Tropfen}} (1,075)$
$S_0$	$S_7$	$S_8$	$S_9$	$S_{10}$	$S_{11}$	$S_{12}$	—	$S_{14}$	$S_{15}$	$S_{16}$	$S_{17}$
1,076	1,069	1,058	1,039	—	1,019	1,004	0,973	0,956	0,944	0,907	0,874

Bezeichne ich das Element mit der Säure 16 und destillirtem Wasser mit  $D_{16,0}$ , das Element mit  $S_6$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $D_{6,0}$ , so berechnet sich das Verhältniss:

$$D_{16,0} : D_{6,0} = 1000 : 1231,$$

während:

$$D_{16,4} : D_{6,4} = 1000 : 1129 \quad D_{16,2} : D_{6,2} = 1000 : 1084$$

$$D_{16,3} : D_{6,3} = 1000 : 1113 \quad D_{16,1} : D_{6,1} = 1000 : 1064.$$

Die Beobachtung der Potentialdifferenz derjenigen Combinationen, in denen das Kupfer von  $\text{H}_2\text{O}$  umgeben ist, hat mit der grössten Vorsicht zu geschehen; sobald nur eine Spur Schwefelsäure mit dem Wasser sich vermischt hat, sinkt sofort die electromotorische Kraft. Ich vermute daher, dass die oben gegebenen Zahlen namentlich für die stärkeren Säuren zu klein ausgefallen sind. Die erhebliche Veränderung, die der Zusatz einer Spur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu destillirtem Wasser hervorruft, constatirt auch Fromme<sup>1)</sup> gelegentlich einer Untersuchung über den Einfluss der Concentration auf die

1) Fromme, Wied. Ann. 12. p. 418ff. 1881.

electromotorische Kraft des Elementes  $\text{Zn}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Cu}$ . Fromme bringt einen Zinkcylinder in verdünnte Schwefelsäure, einen Kupferdraht in destillirtes Wasser und verbindet beide Flüssigkeiten durch einen capillar ausgezogenen, ebenfalls mit verdünnter Säure gefüllten Heber. Während nun die Potentialdifferenz dieser Combination, d. h.:

$$\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} | \text{Cu} = 1,095$$

in der von Fromme gewählten Einheit beträgt, sinkt dieselbe sofort auf 1,016, wenn auch nur die minimalste Menge Säure dem Wasser zugesetzt wird.

§ 4. Ueber die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes von dem Concentrationsgrade der Kupfersulfatlösung.

Ein Blick auf die in Tabelle V gegebene Zusammenstellung sämmtlicher Resultate überzeugt uns sofort, dass Veränderungen der Kupfersulfatlösung bei gleichbleibender Schwefelsäure ganz eigenthümliche Verhältnisse hervorrufen.

Die vierte Horizontalreihe enthält die numerischen Werthe der electromotorischen Kräfte in den vier Combinationen:

$$D_{4,1} \ D_{4,2} \ D_{4,3} \ D_{4,4},$$

in welchen die Säure  $\text{S}_4$  die gleiche, dagegen der Kupfer vitriol verschieden ist.

$$\text{Da} \quad D_{4,1} < D_{4,2} < D_{4,3} < D_{4,4},$$

so ergibt sich für diese Reihe eine Erhöhung der Potentialdifferenz mit Verdünnung der Kupfersulfatlösung; dagegen zeigt die zwölfte Horizontalreihe die Beziehung:

$$D_{12,1} = D_{12,2} = D_{12,3} = D_{12,4},$$

d. h. keine durch Concentrationsunterschiede im  $\text{CuSO}_4$  bedingte Aenderung, und Reihe 16 eine Abnahme der electromotorischen Kraft mit Verdünnung des Kupfersulfats:

$$D_{16,1} > D_{16,2} > D_{16,3} > D_{16,4}.$$

Die nachfolgende Tabelle soll uns nun einen Gesamtüberblick über den Einfluss des Concentrationsgrades der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung verschaffen, zu welchem Zwecke das erste Glied jeder Horizontalreihe von den darauffolgenden Zahlen der Reihe nach subtrahirt wurde:



$$D_{1,2} - D_{1,1} = 0,991 - 0,978 = 0,013 \text{ D}$$

$$D_{1,3} - D_{1,1} = 1,020 - 0,978 = 0,042 \text{ D}$$

$$D_{1,4} - D_{1,1} = \dots$$

Tabelle VIII.

Schwefelsäure	Kupfersulfat			
	conc.	10 : 100	0,6 : 100	0,2 : 100
	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$
$\Delta = 1,357$	0	+13	+42	—
$\Delta = 1,266$	0	+12	+31	+41
$\Delta = 1,222$	0	+12	+30	+41
$\Delta = 1,186$	0	+12	+31	+41
$\Delta = 1,133$	0	+12	+28	+37
$\Delta = 1,075$	0	+11	+24	+33
$\Delta = 1,050$	0	+9	+23	+31
$\Delta = 1,037$	0	+8	+22	+27
$\Delta = 1,007$	0	+8	+20	+25
$\Delta = 1,0051$	0	+4	+12	+17
$\Delta = 1,0035$	0	+1	+2	+4
$\Delta = 1,0011$	0	— 1	± 0	— 1
20 Tropfen	0	— 3	—10	—17
11 „	0	—	—18	—21
6 „	0	— 4	—16	—22
2 „	0	— 5	—18	—23

Während also bei Anwendung stärkerer Säuren die freie Spannung im Daniell'schen Element umgrösser wird, je verdünnter die Kupfersulfatlösung, zeigt sich bei Anwendung sehr schwacher Säuren eine Abnahme der electromotorischen Kraft mit zunehmender Verdünnung. Der Uebergang von einem in das andere Extrem erfolgt allmählich; d. h. der Zuwachs wird nach und nach kleiner und geht durch Null hindurch ins Negative.

Dabei erfolgt der Durchgang durch den Nullpunkt für vier  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen fast gleichzeitig; mit andern Worten: es existirt ein Konzentrationsgrad der Säure, bei welchem ein Daniell'sches Element die gleiche Spannung liefert, mag der  $\text{CuSO}_4$  concentrirt oder gendwie verdünnt sein.



Die betreffende Schwefelsäurelösung hat das spezifische Gewicht 1,0011 bei 16° und ist zusammengesetzt aus 750 ccm H<sub>2</sub>O und 100 ccm verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom spec. Gewicht 1,007.

Unter dieser Grenze nimmt die electromotorische Kraft mit zunehmender Verdünnung um so rascher ab, je mehr sich die Schwefelsäure dem Wasser nähert.

Dieses charakteristische Verhalten lässt vermuthen, dass bei der Aenderung der electromotorischen Kraft, bedingt durch die Concentration der Flüssigkeiten, nicht nur die Grenze zwischen den Metallen und den Flüssigkeiten, sondern auch die an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten selbst auftretenden Potentialdifferenzen von wesentlichem Einflusse seien.

Es lässt sich dies übrigens direct beweisen, indem man die in den Tabellen VI und VIII gebildeten Zahlen durch die entsprechenden Spannungsdifferenzen ausdrückt. Wir entnehmen z. B. der vierten Horizontalreihe in Tabelle VI:

$$D_{4,1} - D_{16,1} = \{Zn | S_4 + S_4 | V_1 + V_1 | Cu\} \\ - \{Zn | S_{16} + S_{16} | V_1 + V_1 | Cu\}, \text{ d. i.:$$

$$D_{4,1} - D_{16,1} = Zn | S_4 + S_4 | V_1 + V_1 | S_{16} + S_{16} | Zn = 0,070 \text{ D}$$

$$D_{4,2} - D_{16,2} = Zn | S_4 + S_4 | V_2 + V_2 | S_{16} + S_{16} | Zn = 0,087 \text{ D}$$

$$D_{4,3} - D_{16,3} = Zn | S_4 + S_4 | V_3 + V_3 | S_{16} + S_{16} | Zn = 0,119 \text{ D}$$

$$D_{4,4} - D_{16,4} = Zn | S_4 + S_4 | V_4 + V_4 | S_{16} + S_{16} | Zn = 0,134 \text{ D.}$$

Da in diesen vier Combinationen je die ersten und letzten Glieder identisch sind, so folgt, dass die Summe der beiden mittleren Glieder, resp.

$$S_4 | V_1 + V_1 | S_{16}$$

$$S_4 | V_2 + V_2 | S_{16}$$

$$S_4 | V_3 + V_3 | S_{16}$$

$$S_4 | V_4 + V_4 | S_{16}$$

eine mit dem Concentrationsgrade des Kupfervitriols variable Grösse ist, etwa:

$$S_4 | V + V | S_{16} = S_4 | S_{16} \pm f(V),$$

und allgemein:

$$(I) \quad S_a | V + V | S_b = S_a | S_b \pm f(V).$$

Ferner ist mit Bezugnahme auf die 4., 12. und 16. Horizontalreihe der Tabelle VIII:

$$\begin{aligned}
D_{4,4} - D_{4,1} &= \text{Cu} | V_1 + V_1 | S_4 + S_4 | V_4 + V_4 | \text{Cu} = +0,041 \text{ D} \\
D_{12,4} - D_{12,1} &= \text{Cu} | V_1 + V_1 | S_{12} + S_{12} | V_4 + V_4 | \text{Cu} = -0,001 \text{ D} \\
D_{16,4} - D_{16,1} &= \text{Cu} | V_1 + V_1 | S_{16} + S_{16} | V_4 + V_4 | \text{Cu} = -0,023 \text{ D}, \\
\text{d. h.:}
\end{aligned}$$

$$(II) \quad V_a | S + S | V_b = V_a | V_b \pm \varphi(S).$$

Ist aber die Differenz:

$$S_a | V - S_b | V$$

abhängig von V und:

$$V_a | S - V_b | S$$

abhängig von S, so sind auch die einzelnen Glieder:

$$S_a | V, S_b | V, V_a | S, V_b | S$$

und allgemein die Potentialdifferenz  $\text{H}_2\text{SO}_4 | \text{CuSO}_4$  von dem Gehalte an Säurehydrat oder Kupfersulfat wesentlich beeinflusst, sodass die Gesamtänderungen der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes mit der Concentration gerade durch die zwischen den Flüssigkeiten sich abspielenden Prozesse ein eigenthümliches Gepräge erhalten.

Bevor ich dazu schreite, aus diesen Thatsachen weitere Schlüsse zu ziehen, muss ich noch eine Reihe von Versuchen erwähnen, die für die Beurtheilung der eigenthümlichen Verhältnisse von Interesse sind.

Dieselben beziehen sich auf die Veränderungen der electromotorischen Kräfte des Daniell'schen Elementes mit der Zeit.

Die Erzielung gleichmässiger Resultate bei Anwendung stärkerer Säuren und verdünnter Kupfervitriollösungen ist an die Bedingung geknüpft, dass die Ermittlung des Effectes möglichst rasch vollzogen werde, und dass für jede neue Messung sowohl die Flüssigkeiten als die Heber erneuert werden. Während nämlich diejenigen Combinationen, die eine gesättigte  $\text{CuSO}_4$ -Lösung enthalten, eine grosse Constanz auch bei längerer Zusammensetzung besitzen, nimmt die freie Spannung in jenen Elementen, die mit verdünnten Salzlösungen bereitet sind, mit der Zeit ziemlich rasch ab.

Ich kann natürlich unmöglich alle in dieser Richtung gemachten Beobachtungen hier aufzählen, sondern entnehme meinen Versuchsreihen nur etliche charakteristische Beispiele; bezüglich des Normalelements verweise ich übrigens auf § 2.



I. Element.  $S_3$  (1,222) und  $V_1$  (concentrirt).

		frisch zusammengesetzt: 1,002				1,003 D.
nach	20	60	90	120	150	Minuten:
	1,003	1,000	1,000	1,002		1,002 D.
	frisch zusammengesetzt: 1,002 D.					

NB. Wegen des hohen Concentrationsgrades der Säure wurde das Zink jedesmal erneuert.

II. Element.  $S_{12}$  (1,0011) und  $V_1$  (concentrirt).

		frisch bereitet: 0,966				0,966 D.
nach	5	10	20	40	60	70 80 200 Minuten:
	0,968	0,966	0,966	0,968	0,968	0,966 0,966 0,966 D.

III. Element.  $S_3$  (1,222) und  $V_3$  (0,6:100).

		frisch zusammengesetzt: 1,034		1,034 D.
nach	5	30	80	Minuten:
	1,033	1,017		1,017 D.

IV. Element.  $S_6$  (1,075) und  $V_3$  (0,6:100).

		Normal: 1,024 D.						
nach	10	20	30	90	100	150	160	200 Minuten:
	1,021	1,021	1,019	1,018	1,014	1,009	1,009	1,003 D.

Die Abnahme infolge längerer Zusammensetzung der Elemente erfolgt um so schneller, je verdünnter die Kupfersulfatlösung ist, und je stärker die Säure genommen wird.

Dieser Umstand in Verbindung mit den früher angeführten Thatsachen, dass erstens die durch Concentration der Säure veranlasste Zunahme der freien Spannung um so beträchtlicher wird, je verdünnter die Kupfersulfatlösung; dass zweitens bei Anwendung nicht allzuschwacher Säure ein Element mit verdünntem Kupfervitriol, resp. Wasser einen grösseren Effect liefert, als ein Element mit gesättigter Salzlösung, legt den Gedanken nahe, es möchte die Potentialdifferenz  $H_2SO_4 | CuSO_4$  selbst um so bedeutender sich gestalten, je grösser die Verdünnung von  $CuSO_4$ , und je reicher die Säure an Schwefelsäurehydrat ist. Nun scheinen ferner an der Grenze zwischen  $H_2SO_4$  und verdünnten  $CuSO_4$ -Lösungen sich Wärmeprocesses zu vollziehen, die in ihrem Verlaufe Analogien mit der eben vermutheten Veränderung der Potentialdifferenz  $H_2SO_4 | CuSO_4$  darbieten müssten.



Wenn eine Säurelösung durch Zusatz von Wasser noch weitere Verdünnung erfährt, so wird hierdurch eine bestimmte Wärmemenge frei.

Trifft mit demselben Concentrationsgrade der Schwefelsäure eine verdünnte Kupfersulfatlösung zusammen, so ist es höchst wahrscheinlich, dass letztere einen Theil ihres Wassers zur weiteren Verdünnung der Säure abgibt. Ist nun auch zunächst mit der Abgabe von Wasser ein Wärmeverbrauch verbunden, so wird in zweiter Linie durch Verdünnung der ursprünglich gegebenen Säure Wärme erzeugt und jedenfalls eine Menge, die an Grösse das gebundene Wärmequantum überwiegt. Die so frei werdende Wärme muss aber um so beträchtlicher ausfallen, je mehr die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung sich dem Charakter reinen Wassers nähert, und je concentrirter die Schwefelsäure genommen wird.

Sucht man in diesen Wärmetönungen die Ursache der Erhöhung der freien Spannung, dann finden die im Daniell'schen Elemente beobachteten Erscheinungen eine einfache Erklärung.

Bleiben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$  längere Zeit in Berührung, so ist ein Uebergang von Säure in Kupfersulfat unvermeidlich. Dadurch erhält aber die verdünnte Kupfersulfatlösung einen sauren Charakter, und die ursprünglich gegebene Wärmequelle wird wesentlich beeinträchtigt; d. h. es müsste nach obiger Hypothese die electromotorische Kraft sofort abnehmen, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt. Die minimalste Spur Schwefelsäure, die dem das Kupfer umgebenden Wasser oder verdünntem  $\text{CuSO}_4$  zugesetzt wird, bewirkt ein rasches Sinken der freien Spannung.

Wie weit diese Schlüsse Berechtigung haben, lässt sich allerdings erst dann entscheiden, wenn die zwischen Schwefelsäure und Kupfersulfat statthabenden Wärmetönungen calorimetrisch ermittelt sind; doch kann man sich leicht durch den Versuch überzeugen, dass beim Vermischen von Schwefelsäure und verdünntem Kupfervitriol Temperaturerhöhungen eintreten.

§ 5. Ueber das Verhältniss des Normalelementes zu anderen praktischen Einheiten.

I. Das meinen Messungen als Einheit zu Grunde gelegte Normalelement besitzt eine wesentlich höhere electromotorische Kraft als der gewöhnliche Daniell'sche Becher, in welchem die beiden Flüssigkeiten durch ein Thondia-phragma geschieden sind. Diese Verschiedenheit kann zunächst in der Anwendung eines Thoncyinders, aber auch in einer verschiedenartigen Beschaffenheit der käuflichen Metalle gegenüber den von mir gebrauchten chemisch reinen Stangen-zink und Kupferdraht begründet sein. Um beides scharf auseinander zu halten, stellte ich zunächst eine Reihe von Elementen her, in denen ich die Metalle meines Normal-elementes beibehielt; anstatt aber die beiden Lösungen (con-centrirter Kupfervitriol und verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,075) durch einen Heber zu verbinden, trennte ich beide durch Thoncyylinder, die Tage lang in destillirtem Wasser gelegen und mehrere Stunden vor dem Gebrauche in verdünnte Säure gestellt worden waren. Nach jeder Beobachtung wurden die Metalle aus den Flüssigkeiten entfernt, um eine Aenderung der electromotorischen Kraft durch Oberflächenänderung der Metalle vollständig auszuschliessen. Während nun in den ersten Minuten die Ablenkungen der Electrometernadel genau den Werth des Normalelementes ergaben, zeigte sich, nachdem das Diaphragma zwanzig Minuten in den Flüssigkeiten geblieben war, bereits eine Ab-nahme der electromotorischen Kraft von 1 Proc., nach zwei Stunden von 1,5 Proc., nach neun Stunden von 3 Proc.

In der gleichen Zeit ändert das Normalelement unter sonst gleichen Umständen sich nicht merklich, sodass also die geringere freie Spannung im gewöhnlichen Daniell'schen Element theilweise aus dem Gebrauche des porösen Cylin-ders sich erklärt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der chemisch reine Kupferdraht durch einen Cylinder von Kupferblech ersetzt; dieser Austausch bewirkte keine wesentliche Aen-derung. Als aber endlich auch noch das chemisch reine



Zink gegen einen sorgfältig amalgamirten Zinkcylinder ausgetauscht wurde, zeigte der Ausschlag am Electrometer einen plötzlichen Abfall der electromotorischen Kraft. Wenn man dann umgekehrt den Zinkcylinder durch chemisch reines Zink ersetzte, stieg die freie Spannung sofort wieder um mehrere Procente. Hiermit ist der Beweis geliefert, dass das gewöhnliche amalgamirte Zink, wie es zu Zinkcylindern verarbeitet wird, in verdünnter Schwefelsäure sich anders verhält, als das chemisch reine, sei es nun, dass Verunreinigungen des ersteren durch Blei, Arsen, Antimon u. dgl. hieran die Schuld tragen, oder dass das Amalgamiren einer grösseren Fläche nicht so vollständig gelingt, als bei einem etwa 4 mm dicken Stabe.

Als Maximalbetrag für die electromotorische Kraft des gewöhnlichen Daniell'schen Elementes erhielt ich den Werth 0,955 in Einheiten meines Normalelementes, in den meisten Fällen jedoch nur Zahlen von 0,94 bis 0,92.

II. In England wird als praktische Einheit vielfach das Element von Latimer Clark angewandt, eine Combination von äusserst constanter electromotorischer Kraft. Dasselbe besitzt als positiven Pol reines Quecksilber, bedeckt mit einem durch Kochen von Quecksilbersulfat ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) in einer concentrirten Zinksulfatlösung erhaltenen Teige, und als negativen Pol chemisch reines amalgamirtes Zink, welches in den Brei taucht. Der Contact mit dem Quecksilber wird durch einen Platindraht hergestellt.

Die electromotorische Kraft dieses Elementes, gemessen bei  $15,5^\circ \text{C}$ . beträgt nach Clark:

$$1,457 \text{ Volts,}$$

d. h. in absolutem Maasse:

$$1,457 \times 10^8 c^{\frac{3}{2}} g^{\frac{1}{2}} s^{-2}.$$

Kennt man also das Verhältniss des von mir benutzten Normalelementes zu dem Elemente von Clark, so lassen sich die früher gegebenen Zahlenreihen in Volts umrechnen und damit auf absolutes Maass zurückführen.

Zu diesem Zwecke stellte ich mehrere Elemente genau



nach der Originalabhandlung<sup>1)</sup> zusammen und verglich dieselben:

1) mit der von mir als „Normalelement“ bezeichneten Combination:

amalg. chem. reines Zink in verd.  $H_2SO_4$  v. spec. Gew. 1,075,  
chem. reines Kupfer in conc.  $CuSO_4$  v. spec. Gew. 1,197.

2) mit einem Daniell'schen Elemente:

amalg. chem. reines Zink in conc.  $ZnSO_4$  v. spec. Gew. 1,463,  
chem. reines Kupfer in conc.  $CuSO_4$  v. spec. Gew. 1,197.

Ablenkungen der Electrometernadel in Doppel-  
millimetern.

Latimer Clark		Normal- element		Daniell mit $ZnSO_4$		Latimer Clark		Normal- element		Daniell mit $ZnSO_4$	
	$t$		$t$		$t$		$t$		$t$		$t$
I. 77,7	18°					II. 77,6	17,7°				
77,7	18			56,5	18°	77,6	18				
77,7	18	63,8	18°	56,6	18	77,7	18,3	63,8	17,9°	—	—
77,6	18,3			56,6	18	77,7	18,4				
77,6	18,3					77,7	18,3				
77,6	18,3					77,6	18,3	63,8	18	56,5	18
77,6	18,3	63,8	18	56,5	17,9	77,6	18,3			56,5	18
77,6	18,3			56,6	18						
77,7	18			56,5	18	III. 77,7	18			56,5	18
77,7	17,8					77,7	18				
II. 77,6	17,8	63,9	18	56,6	18	77,6	18				
77,6	17,8			56,5	18,1	77,7	18				
77,6	17,7			56,5	18	77,7	18	63,9	18	—	—
77,6	17,7					Mittel 77,65	18°	63,83	18°	56,53	18°

Die electromotorischen Kräfte der drei Elemente stehen somit in dem Verhältnisse:

$$1217 : 1000 : 886$$

für die Temperatur  $t = 18^\circ C$ .

Während nun das Normalelement innerhalb geringer Temperaturschwankungen sich nicht ändert, zeigt das Clark'sche Element einen ziemlich hohen Temperaturcoefficienten. Derselbe beziffert sich

1) Latimer Clark, Proc. Lond. Roy. Soc. 20. p. 444 bis 448.

nach Clark als:

0,06 Proc. Abnahme pro Centigrad Temp.-Erhöhung,  
nach Helmholtz<sup>1)</sup> als:

0,08 Proc. Abnahme pro Centigrad Temp.-Erhöhung,  
nach eigenen Beobachtungen als:

0,08 Proc. Abnahme pro Centigrad Temp.-Erhöhung.

Es ist somit die electromotorische Kraft des L. Cl.-Elementes gemessen bei 15,5° C. in Einheiten des Normalelementes = 1,219.

Hieraus berechnet sich dann die freie Spannung des Normalelementes:

$$\text{zu } 1,195 \text{ Volts} = 1,195 \cdot 10^8 c^{\frac{3}{2}} g^{\frac{1}{2}} s^{-2},$$

die des Elementes mit conc. Zink- und Kupfersulfatlösung:

$$\text{zu } 1,059 \text{ Volts} = 1,059 \cdot 10^8 c^{\frac{3}{2}} g^{\frac{1}{2}} s^{-2}.$$

Für die gewöhnlichen Daniell'schen Elemente, welche Schwefelsäure und Kupfersulfat in gleicher Concentration wie das Normalelement, aber durch einen Thoncylinder geschieden, enthalten, in denen ferner die beiden Pole aus Cylindern von Zink und Kupferblech gebildet sind, erhält man auf Grund der vorhin gegebenen Zahlen im Maximum:

$$1,14 \text{ Volts}$$

in den meisten Fällen nur:

$$1,13 \text{ bis } 1,10 \text{ Volts und darunter.}$$

III. In der Einleitung zu dieser Abhandlung habe ich auf die durch Concentrationsunterschiede bedingte Aenderung der freien Spannung in dem mit Zinksulfat construirten Daniell'schen Elemente hingewiesen. Zur Bestätigung der dort gegebenen Auseinandersetzungen führe ich die folgenden Versuchsreihen an. (Siehe Tabelle p. 894).

$$D_1 = 0,886 \quad D = 1,059 \text{ Volts.}$$

$$D_2 = 0,865 \quad D = 1,034 \text{ Volts.}$$

$$D'_1 = 0,932 \quad D = 1,114 \text{ Volts.}$$

$$D'_2 = 0,910 \quad D = 1,087 \text{ Volts.}$$

$$D_1 - D_2 = 0,021 \quad D.$$

$$D'_1 - D'_2 = 0,022 \quad D.$$

1) Helmholtz, Thermodynamik chemischer Vorgänge. Sitzber. d. kgl. Acad. der Wiss. zu Berlin 1882.

Electromotorische Kraft der Combination Zn, ZnSO<sub>4</sub>, Cu in Einheiten des Normalelementes.  
 $t = 18^\circ$ .

Concentrirte Zinksulfatlösung L $\Delta = 1,463$ bei $19,7^\circ$		Verdünnte Zinksulfatlösung L 0,5 Gwth. Zinksulf. + 100 Gwth. H <sub>2</sub> O	
Kupfersulfatlös. $V_1 = \text{conc.}$	Kupfersulfatlös. $V_2 (\Delta = 1,004)$	Kupfersulfatlös. $V_1 = \text{conc.}$	Verd. Kupfersulfatlös. $V_2 (\Delta = 1,004)$
$D_1$	$D_2$	$D'_1$	$D'_2$
0,886	0,865	0,932	0,910
0,886	0,865	0,931	0,909
0,885	0,865	0,932	0,910
0,885	0,865	0,932	0,910
0,885	—	0,931	0,910
0,885	—	0,931	—
0,884	—	0,932	—
0,886	—	—	—
0,886	—	—	—
0,886	—	—	—
0,886	—	—	—
0,886	—	—	—
0,886	—	—	—
0,885	—	—	—
0,885	—	—	—
0,885	—	—	—
0,886	—	—	—
0,885	—	—	—
0,886	—	—	—
Mittel: 0,886 D.	0,865 D.	0,932 D.	0,910 D.

Enthalten zwei Elemente  $D_1$  und  $D_2$  die gleiche ZnSO<sub>4</sub> Lösung L, aber zwei verschiedenprocentige Kupfersulfatlösungen  $V_1$  und  $V_2$ , so besitzt das Element  $D_2$  mit der Verdünnung  $V_2$  eine geringere electromotorische Kraft als die Combination  $D_1$  mit der concentrirten Lösung  $V_1$ ; die Differenz:

$$D_1 - D_2 = \text{Cu} | V_2 + V_2 | L + L | V_1 + V_1 | \text{Cu}$$

bleibt dabei constant, welches auch der Concentrationsgrad der Zinksulfatlösung L sei, und zwar ist:

$$D_1 - D_2 = D'_1 - D'_2 = \dots = \text{Cu} | V_2 + V_2 | V_1 + V_1 | \text{Cu}$$

$$\text{d. h. } V_2 | L + L | V_1 = V_2 | L' + L' | V_1 = \dots = V_2 | V_1$$

Ist z. B.:

$V_1$  eine conc. Kupfervitriollösung,

$V_2$  eine Verdünnung vom spec. Gewicht 1,004,

so ist:

$$D_1 - D_2 = 0,022 \text{ D.},$$



welches auch der Concentrationsgrad des Zinkvitriols in den beiden Elementen  $D_1$  und  $D_2$  sei. Diese Zahl stimmt zur Genüge mit dem in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> direct und indirect gefundenen Werthe:

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} V_2 + V_2 \\ 1,0038 \end{array} \right| \begin{array}{c} V_1 + V_1 \\ \text{conc.} \end{array} \text{Cu} = 0,023 \text{ D.}$$

überein.

#### Anhang.

Die electromotorische Kraft des Elementes Zink, Schwefelsäure, Kupfer.

Ich benutzte die mannigfachen Verdünnungsgrade des Schwefelsäurehydrats, die mir für meine Untersuchungen über das Daniell'sche Element zu Gebote standen, gleichzeitig dazu, den Einfluss der Concentration auf die freie Spannung in der Combination:

amalgamirtes Zink, Schwefelsäure, Kupfer zu studiren. Mittlerweile hatte ich auch noch eine zweite Sorte chemisch reinen Kupferdrahtes aus der Hamburger Affinerie erhalten, der, in einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, d. h. zur Construction des Daniell'schen Elementes verwendet, durchweg die gleichen Resultate wie das früher erwähnte reine Kupfer liefert, dagegen in mehreren Concentrationsgraden der Schwefelsäure jenem gegenüber ein abweichendes Verhalten zeigt. Ich stelle die Beobachtungsergebnisse in folgender Tabelle übersichtlich zusammen und kennzeichne die mit dem Hamburger Kupfer erhaltenen Zahlen durch ein †.

Ord. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Einzelne Beobachtungen Normalelement = 1	Mittel
1	$A = 1,266$	0,906 0,906 0,906	0,906
2	$A = 1,252$	0,907 0,906 0,905 0,907 0,906 0,905	0,906 0,906
3	$A = 1,186$	0,907 0,907 0,905 0,904 0,904 0,907† 0,906†	0,906 0,906
4	$A = 1,133$	0,914 0,911 0,911 0,912 0,914 0,912 0,933† 0,932† 0,930† 0,933†	0,912 0,933†

1) Kittler, Sitzungsab. d. kgl. b. Acad. d. Wiss. p. 9. 1882. Wied. Ann. 15. p. 396. 1882.

Orth. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Einzelne Beobachtungen Normalelement = 1	Mittel
5	$A = 1,075$	0,913 0,913 0,913 0,912 0,914 0,915 0,912 0,912 0,913 0,915 0,916 0,915 0,913 0,913 0,913 0,913 0,928 0,930 0,930 0,933+ 0,930+ 0,932+	0,914 0,929 0,932+
6	$A = 1,050$	0,924 0,924 0,924 0,923 0,923 0,924 0,924+ 0,923+	0,924
7	$A = 1,037$	0,922 0,922 0,921+ 0,920+ 0,921 0,921	0,921
8	$A = 1,007$	0,917 0,920 0,919 0,919 0,917 0,919 0,919+ 0,919+ 0,919 0,919	0,919
9	$A = 1,0035$	0,915 0,915 0,913	0,914
10	$A = 1,0025$	0,908 0,907 0,906 0,907 0,906 0,907	0,907
11	$A = 1,0011$	0,898 0,899 0,899 0,898 0,898 0,897 0,897	0,898
12	1 l $H_2O$ + 20 Tr. $H_2SO_4$ vom spec. Gew. 1,25	0,883 0,884 0,884 0,883 0,885 0,884	0,884
13	1 l $H_2O$ + 10 Tr. $H_2SO_4$ vom spec. Gew. 1,25	0,871 0,870 0,871 0,869 0,871	0,870
14	1 l $H_2O$ + 5 Tr. $H_2SO_4$ vom spec. Gew. 1,25	0,863 0,863 0,865 0,865	0,864
15	1 l $H_2O$ + 1 Tr. $H_2SO_4$ vom spec. Gew. 1,075	0,863 0,862 0,861 0,861 0,863 0,862	0,862
16	Aeusserste Verdünnung	0,856 0,856 0,856 0,853 0,854 0,854 0,851 0,854 0,853 0,851 0,854	0,854

Die electromotorische Kraft amalg. Zink, Wasser, Kupfer konnte nicht ermittelt werden; auch das sorgfältigste Abwaschen des Zinks in destillirtem Wasser genügt nicht, die letzten Spuren der Amalgamsäure zu vertilgen, sodass jede neue Messung einen andern Werth ergibt.

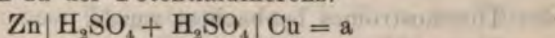
Wie man aus obiger Zusammenstellung unmittelbar erkennt, wächst die electromotorische Kraft mit dem Gehalt an Säurehydrat anfangs rasch, dann langsamer und erreicht einen Maximalwerth, der im allgemeinen früher eintritt, als im Daniell'schen Elemente. Ferner variirt das Maximum mit verschiedenen Kupfersorten, ein Umstand, der auf eine



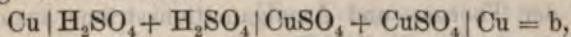
Oberflächenänderung des Kupfers in stärkeren Säuregraden schliessen lässt.

Ist das spec. Gewicht der Schwefelsäure = 1,050, so liefern beiderlei Kupfer die Potentialdifferenz 0,924 D.; für  $A = 1,075$  zeigt das ältere Kupfer das Maximum = 0,929 D., meist jedoch nur 0,914 D., während die Hamburger Sorte erst in der Säure vom spec. Gewicht 1,133 den Maximalbetrag = 0,933 D. liefert. Stärkere Säuren lassen in dem Verhalten der verschiedenen Kupferdrähte einen Unterschied nicht mehr erkennen.

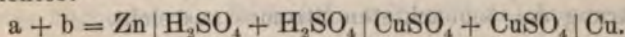
Addirt man zu der Potentialdifferenz:



diejenige der Combination:



so resultirt die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes:



Für Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,075 und Kupfersulfat vom spec. Gewicht 1,004 ist:

$$a = 0,914 \text{ D.}, \quad b = 0,109 \text{ D.}^1)$$

Somit  $a + b = 1,023 \text{ D.}$ , während die directe Beobachtung 1,024 D. ergibt.

München, im Juli 1882.

## VII. Ueber Amalgamationsströme; von H. Haga.

(Hierzu Taf. VI Fig. 4—5 a—g).

Der Moser'sche Versuch<sup>2)</sup>, wobei die Amalgamation von Zink einen galvanischen Strom hervorzurufen im Stande ist, veranlasste Obach<sup>3)</sup> zur Untersuchung, ob nicht etwa durch die der Amalgamation begleitenden Temperaturänderung bedingte Thermostrome mit im Spiele wären. Rasch nacheinander wurden die Ausschläge des Amalgamations-

1) Diese Zahl entstammt einer früheren Arbeit: Sitzungsber. der kgl. Acad. d. Wiss. p. 14. 1882. Wied. Ann. 15. p. 399. 1882.

2) Dove's Repertorium 2. p. 117—118. 1838. Wied. Galvan. 1. p. 790. 1872.

3) Obach, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 300. 1876.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVII.



stromes und des durch ein dem Zink ganz nahe liegendes Thermoelement fließenden Stromes bestimmt, und sehr deutlich zeigte die graphische Darstellung der Versuche ein gleichzeitiges Wachsen und Abnehmen beider Ströme. Bei den anderen untersuchten Metallen Zinn und Cadmium wurde dasselbe gefunden.

Doch machte neulich in diesen *Annalen* Exner die Bemerkung, dass trotzdem ein wirklicher Amalgamationsstrom bestehen könnte, und in der That vermögen die Obach'schen Versuche nicht zu entscheiden, ob nicht entweder die Summe oder die Differenz eines Amalgamationsstromes und des Thermostromes beobachtet wurde.

Meiner Meinung nach genügt es nicht, bloß den gleichen Verlauf der Thermo- und Amalgamationsströme anzuzeigen, sondern durch quantitative Versuche zu entscheiden, ob die bei der Amalgamation entstehende Temperaturdifferenz zur Erklärung des beobachteten Stromes ausreicht.

Die Vorrichtung, welche sich am zweckmässigsten erwies, war folgende. An einer Röhre *A* (125 mm lang, 17 mm Durchmesser) war ein 400 mm langes Capillarrohr angeschmolzen, welches rechtwinklig umgebogen wurde (Fig. 4) und mittelst eines gut schliessenden Kautschukstopfens in einem Tubulus einer Röhre *B* endete, welche sich in einem grossen Gefäss *C* befand. In *A*, das Capillarrohr, und *B* wurde reines Quecksilber gegossen. Ein chemisch reiner Zinkstab 7,5 mm Durchmesser, an dem ein Zinkdraht angelöthet war, wurde in *A* hineingetaucht; die Löthstelle wurde sorgfältig lackirt. Um den Stab wurde eine aus Platin- und Eisendraht bestehende Thermo- und Thermomadel spiralförmig gewunden. In *B* war ein Eisendraht dessen anderes Ende, wie die der drei aus *A* kommenden Drähte, an Kupferdrähte angelöthet waren; die Löthstellen waren ganz nahe bei *B* zusammengebunden, wurden also durch das Wasser in *C* auf gleicher Temperatur gehalten.

Die Kupferdrähte führten zu zwei Commutatoren und zum Thomson'schen Galvanometer mit kleinem Widerstande; auch war ein Stöpselrheostat eingeschaltet. Es konnten also beobachtet werden die durch den Strom in der

Thermonadel und die durch den Amalgamationsstrom verursachte Ablenkung; durch Einschaltung bekannter Widerstände konnte der Widerstand leicht gefunden werden. Das Wasser in *C* wurde ein wenig erwärmt und einige Zeit mittelst Circulation auf constanter Temperatur erhalten, die etwa  $5^{\circ}$  höher war als in *A*, damit ohne grosse Fehler Proportionalität angenommen werden konnte zwischen der Intensität des Thermostromes und der Temperaturdifferenz; durch Einschaltung bekannter Widerstände wurde der Ausschlag innerhalb der Scala gehalten. So konnte berechnet werden: die Grösse des Ausschlages bei  $1^{\circ}$  C. Temperaturdifferenz und einem Widerstande von 1 S.-E. in der Thermonadel und auch in der Kette: Zink — Zinkamalgam — Quecksilber — Eisen. Die Temperaturänderung bei der Amalgamation konnte also mittelst der Thermonadel gefunden werden und verglichen mit der aus dem Amalgamationsstrom abgeleiteten. Falls kein wahrer Amalgamationsstrom besteht, müssen die beiden Bestimmungen einander gleich sein.

Vor dem Anfang der Versuche wurde immer so lange gewartet, bis alles dieselbe Temperatur angenommen hatte; die Ausschläge waren anfangs sehr klein, nahmen aber rasch zu, sodass genaue Messungen unmöglich waren, erst nach einiger Zeit wurde dieses möglich, wenn nämlich das flüssige Amalgam stieg, und dadurch oben die Amalgamation geringer wurde (am Ende des Versuchs waren die Stäbe immer conisch); die Wärme drang von aussen allmählich durch, und es entstand ein Wendepunkt, wenn gleichviel Wärme von aussen zugeführt wurde, wie zu der Amalgamation nöthig war. In der Nähe dieses Wendepunktes wurden die Versuche genommen. Immer wurden drei Ablesungen bei verschiedenen Ständen der Commutatoren gemacht, und abwechselnd wurde der Strom in der Thermonadel und der Amalgamationsstrom beobachtet. Als Beispiel theile ich folgenden Versuch mit; die Zahlen sind doppelte Ausschläge in Scalentheilen (mm):

Amalgamationsstrom:	127,5	149,7	163,0	167,2	166,4	160,4
Strom in der Thermonadel:	161,0	179,7	190,3	192,2	189,2	

Widerstand der Kette: Zn — Hg — Fe 1,2 S.-E.

„ „ Thermonadel: 2,95 S.-E.

57\*



In der Kette gab  $1^{\circ}\text{C.}$  bei 1 S.-E. einen doppelten Ausschlag von 127,6 Scalentheilen. In der Thermonadel gab  $1^{\circ}\text{C.}$  bei 1 S.-E. einen doppelten Ausschlag von 342,4 Scalentheilen.

Hieraus berechnet man die

	Temperaturdifferenz					
aus dem Amalgamationsstrom:	1,19°	1,41	1,53	1,57	1,565	1,41
„ „ Thermostrom:		1,38	1,55	1,64	1,69	1,53

Graphisch (Fig. 5<sub>a</sub>) sieht man die Uebereinstimmung besser; in derselben Weise habe ich die anderen Versuche dargestellt. Die aus dem Amalgamationsstrom berechneten Temperaturänderungen sind mit (\*), die aus dem Thermostrome abgeleiteten mit (⊙) angedeutet. Eine Ordinate von der Länge von 0,5 cm entspricht  $0,1^{\circ}\text{C.}$  über die unter stehende Temperaturänderung.

Die Unterschiede zwischen den Curven rühren zum grössten Theile von der nicht sehr genauen Bestimmung der thermoelectrischen Constante her: ein kleiner Fehler in der Temperatur hat ja schon merklichen Einfluss, und dass es Beobachtungsfehler sind, zeigt sich dadurch deutlich, dass bisweilen die Temperaturänderung mittelst der Thermonadel, bisweilen die aus dem Amalgamationsstrom bestimmte, die grössere ist.

Folgender Umstand ist die Ursache der Unterschiede in den absoluten Werthen der Temperaturänderungen bei der Amalgamation: Ein neuer Zinkstab, auch wenn er mit Glasscherben von der äusseren Schicht befreit war, amalgamirte viel schwerer, als wenn er nach einmaligem Gebrauch wieder in reines Quecksilber eingetaucht wurde.

Die übrigen von Obach untersuchten Combinationen stimmen so sehr mit der Kette Zn—Hg überein, dass, sie in ähnlicher Weise zu prüfen, mir überflüssig schien, und ebenfalls die von Ayrton und Perry<sup>1)</sup> angegebene Combination (Mg—Hg—Pt) nach den Versuchen Goossens.<sup>2)</sup>

Die Gründe, weshalb diese Kette sich ganz anders wie Zn—Hg—Pt verhalten sollte, sind, mir wenigstens, nicht sehr klar; nimmt man reines Zink, so verschwindet der Einfluss

1) Ayrton u. Perry, Proc. Lond. Roy. Soc. 27. p. 221. 1878.

2) Goossens, Wied. Ann. 16. p. 551. 1882.

der Beimischungen, die bei Ayrton und Perry eine so grosse Rolle spielen.

Ich glaube deshalb behaupten zu können, dass die Ströme, welche man beim Eintauchen von Metallen in Quecksilber beobachtet, nur die durch die bei der Amalgamation stattfindenden Temperaturänderungen bedingten Thermoströme sind.

Physik. Cabinet d. Polytechnic. Delft, Juli 1882.

### VIII. *Erklärung der electrischen Schatten in freier Luft; von P. Riess.*

Diese Schatten sind vielfach beobachtet, aber, so viel ich weiss, noch nicht erklärt worden. Eine einfache Erklärung der Entstehung der Schatten und ihrer Eigenthümlichkeiten lässt sich aus dem Satze herleiten, den ich in diesen Annalen 15. p. 336 aufgestellt habe. Dieser Satz lautet: Eine electrisirte Fläche leuchtet in freier Luft nur an den Stellen, die von einem entgegengesetzt electrischen Luftstrome getroffen werden. — An den Stellen also, wo dieser Luftstrom entladen worden (durch einen in ihn gestellten Körper, den Zwischenkörper, wenn er leitend ist) leuchtet die Fläche nicht, es entsteht auf ihr der Schatten, dessen Form von der des Zwischenkörpers und von der entladenen Luftmenge bestimmt wird. Ist der Luftstrom nicht entladen, sondern nur abgelenkt durch einen nichtleitenden Zwischenkörper, so entsteht kein Schatten, weil der abgelenkte Strom durch Abstossung von dem stehn gebliebenen Theile des Stromes in seine frühere Richtung zurückgebracht ist. Diese Abstossung wird, wie folgt, augenfällig gemacht. Bei schwach wirkender Maschine wirft ein schmaler nichtleitender Zwischenkörper einen Schatten, der bei stärker wirkender Maschine verschwindet. Die ungenügende electrische Dichtigkeit des Luftstroms und damit die Abstossung seines abgelenkten Theiles ist hier ver-



grössert und dadurch fähig gemacht worden, den Luftstrom vollständig in seine frühere Richtung zu bringen. Die Schattenlosigkeit verlangt, dass der Zwischenkörper nur schmal sei, damit die abgelenkte Luftmenge kleiner sei als die stehen geblieben.

Der Umstand, dass ein leitender Streifen als Zwischenkörper fast denselben Schatten wirft, er mag seine Kante oder seine Fläche dem Luftstrome zukehren<sup>1)</sup>, lehrt, dass in beiden Fällen eine fast gleiche Luftmenge entladen worden ist. Dies zeigt, dass von einem electrischen Luftstrome ein desto grösserer Theil entladen wird, je kleiner der Winkel ist, mit dem er auf die Fläche des Zwischenkörpers auffällt. Bei der dem Luftstrome zugekehrten Kante kommt eine kleinere Menge Luft mit den Flächen des Zwischenkörpers in Berührung, als bei zugekehrter Fläche, wird aber vollständig entladen, weil ihr Auffallswinkel sehr klein ist.

Diese Abhängigkeit der Entladung von dem Auffallswinkel erklärt auch die seltsame Anschwellung des Schattens an den beiden Enden eines leitenden Streifens<sup>2)</sup>, dessen Mitte von dem kegelförmigen electrischen Luftstrome normal getroffen wird. An den Enden fällt der Luftstrom unter einem kleinern Winkel auf und wird daher vollständiger entladen, als an jeder der Mitte näheren Stelle.

Diese Anschwellung gibt den Grund, weshalb ein Schlimmer mit durchweg gleicher Breite in eine Cartonscheibe geschnitten ist, wenn man ihn in den electrischen Luftstrom stellt, auf der leuchtenden Fläche mit verdünnten Enden erscheint.<sup>3)</sup>

Die gegebene Erklärung bezieht sich auf electrische Schatten in Luft von gewöhnlicher Dichte. Wollte man electrische Schatten in stark verdünnter Luft herstellen, so bleibt zu berücksichtigen, dass darin eine positiv electrische, von einem negativ electrischen Luftstrome bestrichene Fläche dunkel bleibt, und nur eine negative Fläche leuchtet, die ein positiver Luftstrom bestreicht.<sup>4)</sup> Die von Hittorf ent-

1) Holtz, Gött. Nachr. p. 551. 1880.

2) l. c. p. 610. (Figur).

3) l. c. p. 617. (Figur).

4) Riess, Pogg. Ann. 91. p. 292. 1854.

deckten<sup>1)</sup> in äusserst verdünnter Luft auf einer durch electrischen Einfluss fluorescirenden Glaswand dargestellten Schatten stehn für jetzt mit jenen Schatten in dünner Luft nur in losem Zusammenhange, da sie nur durch Einfluss von negativer Electricität erhalten werden, und bei ihnen das verschiedene Verhalten der leitenden und isolirenden Zwischenkörper noch nicht geprüft ist.

#### IX. Ueber die materiellen Theile im electrischen Funken; von Friedrich Wächter.

(Aus dem 85. Bd. d. Sitzungsber. der Acad. d. Wiss. zu Wien, II. Abth. vom 2. März 1882 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In zwei früheren Abhandlungen<sup>2)</sup> haben Hr. Prof. Reitlinger und der Verfasser vorliegender Schrift Beweise dafür beigebracht, dass jene glühenden Electrodenheilchen, welche den electrischen Funken bilden, ausschliesslich nur durch den Austritt der positiven Electricität von den Electroden losgerissen und fortgeführt werden. Andererseits ist jedoch durch die Versuche von Plücker, Gassiot, Hittorf, J. Puluj u. a. bekannt, dass unter gewissen Umständen ausschliesslich an der negativen Electrode ein Losreissen und Fortführen von Electrodenheilchen stattfindet. Es entsteht daher die Frage, in welcher Weise diese beiden Beobachtungen in Einklang miteinander zu bringen sind, resp. welche Unterschiede zwischen der electropositiven und electronegativen Losreissung von Electrodenheilchen bestehen?

Um zur Beantwortung dieser Frage zu gelangen, habe ich die Fortführung von Electrodenmaterie durch positive und negative Electricität einem vergleichenden Studium unterzogen, dessen Resultate im Nachfolgenden dargelegt werden sollen.

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 8. 1869.

2) Reitlinger u. Wächter, Wien. Ber. 82. p. 180. 1880 und 83. p. 677. 1881.



§. 1. Zunächst sei vorausgeschickt, dass nur die Fortführung von Electrodenheilchen durch die discontinuirliche Funkenentladung einer gewöhnlichen Reibungselektirmaschine, einer Influenzmaschine, Leydener Flasche oder Batterie, oder der secundären Spirale eines Inductionsapparates in Betracht gezogen ist, nicht aber die Fortführung von Electrodenheilchen im Voltabogen oder beim Oeffnungsfunken einer galvanischen Batterie oder einer dynamoelectrischen Maschine.

Die Thatsache, dass der Voltabogen durch die von der positiven Electrode losgerissenen Theilchen erzeugt wird, ist allgemein bekannt. Nicht das Gleiche gilt jedoch von der Fortführung der Electrodenheilchen durch statische Electricität. Alle mir bekannten Hand- und Lehrbücher der Physik gehen von der Anschauung aus, dass der electrische Funke in gleicher Weise durch beide Electricitätsarten hervorgebracht werde. So wird in Gehler's physikalischem Wörterbuch<sup>1)</sup> gesagt:

„Soviel ist indess als Thatsache entschieden, dass im eigentlichen electrischen Funken stets die Thätigkeit beiderlei Electricitäten concurrirt, wodurch derselbe sich von den blossen Feuerbüscheln und dem leckenden electrischen Lichte unterscheidet, bei denen man allerdings bis auf einen gewissen Grad bloß eine einseitige Thätigkeit einer einzelnen Electricität annehmen kann.“

Ebenso bezeichnet P. Riess<sup>2)</sup> die Richtung des Stromes, in Bezug auf die Losreissung von Electrodenheilchen, als unwesentlich. Es heisst daselbst:

„Wenn ein electrischer Strom, gleichgiltig von welcher Richtung, aus einer vollkommen reinen Metallmasse in Luft übertritt und darin intermittirt, so beginnt die Intermittenz schon im Metalle selbst. Der intermittirende Strom erhitzt, zerreisst, zerschmelzt das Metall, wie er es in einem dünnen Drahte thut, den er durchströmt.“

1) Gehler, Artikel „Funke, electrischer“ und „Electricität, Theorie derselben.

2) P. Riess, Abhandlungen zu der Lehre von der Reibungselekticität. Berlin 1867. p. 274.

In derselben Abhandlung theilt jedoch Riess die Erscheinung mit, dass bei häufig wiederholten Entladungen einer Leydener Flasche oder eines Inductoriums zwischen den Kugeln eines Funkenmikrometers zwar beide Kugeln desselben Losreissungsspuren in Form kleiner Grübchen erkennen lassen, dass jedoch an der positiven Electrode diese Grübchen viel tiefer sind, als an der negativen Electrode. In den oben citirten Abhandlungen haben nun Hr. Prof. Reitlinger und ich gezeigt, dass diese Erscheinung durch alternirende Entladung bewirkt wird, und man bei einseitiger Entladung die Losreissungsspuren nur an der positiven Electrode wahrnimmt, dass somit nur die positive Electricität den electrischen Funken erzeugt.

Zugleich wiesen wir nach, dass es hierfür eine untere Druckgrenze gibt (in atmosphärischer Luft bei ca. 10 mm Quecksilberhöhe), während es uns nicht möglich war, eine obere Druckgrenze zu finden, obwohl wir unsere Versuche bis zu sechs und acht Atmosphären ausdehnten.

Zum Nachweise dafür, dass in dem angegebenen Druckintervalle nur jene Losreissung der Electrodentheilchen in Betracht kommt und wahrnehmbar ist, welche durch den Austritt der positiven Electricität aus Metall in Luft oder einen anderen sogenannten Isolator bewirkt wird, dienen drei verschiedene Erscheinungen: 1. Das Hervorbringen von Losreissungsspuren auf den Electroden in Form der erwähnten kleinen Gruben, welche bei grösserer Zahl den von uns als „centrale Aufreissungsscheibe“ bezeichneten Theil der Priestley'schen Ringfiguren bilden. 2. Das Auffangen der losgerissenen Electrodentheilchen auf einer unterstehenden Platte, wobei man „Aufstreuungsringe“ erhält, wenn die auffangende Platte aus Metall besteht, und Lichtenberg'sche positive oder „Strahlenfiguren“, wenn die auffangende Platte ein Isolator ist; 3. Das Ablenken der Electrodentheilchen durch einen kräftigen Magnet.

Diese Wirkungen des Funkens, welche wir in unseren eingangs citirten beiden Abhandlungen beschrieben haben, können, mit Ausnahme der Lichtenberg'schen Figuren, nur mittelst stärkerer Leydener Batterien oder Inductions-



apparaten grösster Art, deutlich wahrnehmbar hervorgebracht werden. Der Funke der Reibungselektisirmaschine und Influenzmaschine ohne Condensator, sowie von kleineren und mittleren Inductionsapparaten ist hierfür zu schwach.

Eine weitere Erscheinung, welche mittelst der Reibungselektisirmaschine erhalten werden kann, und die ebenfalls dafür spricht, dass der electrische Funke nur von der positiven Seite ausgehe, wurde von Van Marum<sup>1)</sup> mitgetheilt. Derselbe fand nämlich bei Versuchen mit seiner grossen Elektisirmaschine, dass in dem Falle, wenn zwischen einem negativ electisirten und einem mit dem Erdboden in Verbindung stehenden, also im natürlichen Zustande sich befindenden Leiter ein Funke überspringt, die aus letzterem ausgehenden Strahlen und Feuerbüschel ihre Richtung stets nach dem negativen Leiter hin haben. Ebenso beobachtete er beim Ueberspringen des Funkens zwischen einem positiv electisirten und einem negativen oder mit der Erde verbundenen Leiter die Aeste des Funkens von dem positiven Leiter ausgehend. Van Marum folgerte hieraus, dass der electrische Funke ausschliesslich durch den Austritt der positiven Electricität hervorgebracht werde.

Bequemer als mit der Reibungselektisirmaschine lassen sich solche verästelte Funken mit einem Inductionsapparate beobachten. Bringt man zwei Metallspitzen in eine etwas grössere Entfernung als jene, bei welcher noch ein continuirlicher Funkenstrom übergeht, so bemerkt man im Dunkeln an der positiven Electrode astförmige Funken, deren Stamm auf der positiven Electrode aufsitzt, während die negative Electrode diese Erscheinung niemals zeigt. Noch deutlicher lässt sich dies in verdünnter Luft (700 bis etwa 50 mm Druck) wahrnehmen.

Eine weitere Erscheinung, welche ebenfalls für die einseitige Richtung des electrischen Funkens spricht, und die

1) Van Marum, Schweigg. Journ. 29. p. 475. 1800. Uebrigens scheint nach einer Anmerkung in Gilbert's Ann. 8. p. 333. 1808 dieselbe Erscheinung schon früher von Deimann und Troostwyck beobachtet worden zu sein.

meines Wissens zuerst von P. Riess<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, ist folgende: Lässt man zwischen einer Metallspitze und einer Metallplatte den Funkenstrom eines Inductionsapparates überspringen, so geht in dem Falle, wo die Metallplatte die positive, die Metallspitze die negative Electrode bildet, der Funke stets unveränderlich von einem und demselben, genau unter der Spitze befindlichen Punkte der Platte aus, ist hingegen die Platte negativ, die Spitze positiv, so trifft jede einzelne Funkenentladung auf eine andere Stelle der Platte auf, und der Funkenstrom ist infolge dessen in beständiger sehr rascher Bewegung begriffen. Im ersteren Falle bildet der Funkenstrom eine unbewegliche gerade Linie, im letzteren Falle sich hin und her bewegend Curven, welche durch ihre rasche Aufeinanderfolge den Eindruck einer glockenförmigen Entladung machen.

Ohne auf eine Erklärung dieser Erscheinung einzugehen, scheint mir dieselbe jedenfalls ein Beleg dafür zu sein, dass der electriche Funke, oder was dasselbe ausdrückt, die Losreissung der Electrodentheilchen eine bestimmte Richtung habe, somit nicht von beiden Electroden ausgehe, sondern nur von einer derselben.

Die Fortführung von Electrodentheilchen durch negative Electricität wurde zuerst von Plücker<sup>2)</sup> beobachtet. Derselbe sagt: „Das Metall der Electroden (in Geissler'schen Röhren), namentlich der negativen, wird zu dem Glase der Röhre übergeführt. Es ist dies sogar bei Platinelectroden der Fall.“

Gassiot<sup>3)</sup> untersuchte diese Erscheinung genauer und constatirte, dass es nicht „namentlich“, sondern ausschliesslich die negative Electrode sei, von welcher durch die Entladung in sehr verdünnten Gasen Electrodentheilchen fortgeführt werden. Er wandte vierzehn verschiedene Metalle als Electroden an und fand, dass Aluminium- und Eisenelectroden einen fast unmerklich geringen Beschlag an der Glas-

1) P. Riess, Abhandl. zu der Lehre von der Reibungselectricität, p. 284.

2) Plücker, Pogg. Ann. 103. p. 88. 151. 1858.

3) Gassiot, Rep. of Brit. Assoc. 161. p. 38.



wand absetzen, während Platin, Silber, Kupfer und andere Metalle in verhältnissmässig kurzer Zeit eine Fortführung von Theilchen erkennen lassen.

Die allgemeine Aufmerksamkeit auf die durch negative Electricität bewirkte Verflüchtigung der Electroden wurde durch die Publicationen von W. Crookes<sup>1)</sup> hingelenkt. Derselbe bezeichnete die von der Kathode fortgeschleuderten Theilchen bekanntlich als „strahlende Materie“ oder „vierten Aggregatzustand“.

Nähere Untersuchungen über die Bewegungsrichtung und die Entfernungen, bis zu welchen die von der Kathode losgerissenen Theilchen bei verschiedener Dichte der umgebenden Gase geführt werden, wurden von W. Hittorf<sup>2)</sup> und Puluj<sup>3)</sup> gemacht, von deren Arbeiten noch im Nachstehenden gesprochen wird. In Bezug auf die Abhängigkeit der Fortführung der Kathodentheilchen von der Dichte des Gases, in welchem die Entladung stattfindet, gibt J. Puluj als grössten Druck, bei welchem er die sogenannte Electrodenmaterie beobachtet hat, 1,46 mm Quecksilberhöhe an.

Ich war nun zunächst bestrebt, zu eruiiren, ob die Fortführung von Electrodentheilchen durch den Austritt der negativen Electricität an bestimmte Grade der Luftverdünnung gebunden sei, und an welche?

§ 2. Die Losreissung von Electrodentheilchen durch positive Electricität beobachteten Hr. Prof. Reitlinger und ich innerhalb eines Luftdruckes von 4500 bis 10 mm; für die Losreissung durch negative Electricität gibt J. Puluj die Druckintervalle von 1,46 bis 0,005 mm an. Hiernach könnte man zu der Vermuthung geführt werden, dass bei einem Luftdrucke, der zwischen 10 und 1,46 mm liegt, gleichsam ein Umkehrungspunkt sein müsse, bei welchem die Disaggregationswirkung von der Anode zur Kathode übergehe. Dies ist jedoch nicht der Fall.

1) William Crookes, Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand. Deutsch von Dr. H. Gretsche]. Leipzig 1879.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 1 und 197. 1869.

3) Puluj, Wien. Ber. 81. II. Abth. p. 864. 1880.

Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass zur Erkennung der Fortführung von Electrodenheilchen durch negative Electricität nur zwei Erscheinungen dienen: das Hervorbringen des Metallanfluges an der Glaswand und die Fluorescenz des Glases. Der Metallanflug tritt hierbei meiner Erfahrung gemäss niemals ein, ohne dass vorher Fluorescenz sichtbar gewesen wäre. Bei dem gleichen Verdünnungsgrade der Luft wird aber das Auftreten dieser beiden Erscheinungen noch durch drei andere Umstände sehr wesentlich beeinflusst, nämlich erstens durch die Entfernung der Metall-electrode von der Glaswand, zweitens durch die mehr oder weniger alternirende Entladung des Inductionsapparates, drittens durch die Intensität des Funkenstromes.

Je geringer die Entfernung zwischen der negativen Electrode und der Glaswand ist, bei einem um so höheren Luftdrucke kann man Fluorescenz und Metallanflug erhalten. Indem ich immer engere Glasröhren zur Evacuation anwandte, beobachtete ich stets bei höherem Drucke die Fortführung der Electrodenheilchen. Dies lässt nachstehende kleine Tabelle erkennen. Hierbei bezeichnet  $d$  die Distanz zwischen der drahtförmigen Electrode und der Glaswand, und  $p$  den Druck, bei welchem Fluorescenz und Metallanflug sichtbar wurden. Die Electroden bestanden hierbei aus einem Platindraht von 40 mm Länge und 0,3 mm Dicke.

$d =$	15	10	6	3,4	2,7	2	0,9	0,6
$p =$	0,04	0,2	1	5	6	8	15	30

Man ersieht hieraus, dass der Metallanflug bei 15 mm Entfernung der Electrode von der Glaswand erst bei einer Verdünnung von 0,04 mm auftritt, während derselbe bei 0,6 mm Entfernung schon bei 30 mm, also einem 750mal grösserem Drucke erscheint. Bei noch engeren Röhren konnte ich weder Fluorescenz, noch Metallanflug wahrnehmen und möchte diesen Umstand hauptsächlich der starken Erwärmung der Glaswand zuschreiben, welche stets an jenen Stellen eintritt, wo das Glimmlicht bis an die Glasfläche reicht.

In ähnlicher Weise macht sich der Einfluss der alter-



nirenden Entladung geltend. Verbindet man nämlich die drahtförmigen Electroden einer evacuirten Glasröhre direct mit den beiden Polen eines Inductionsapparates, so muss man die eingeschlossene Luft auf eine erheblich geringen Dichte bringen, um Fluorescenz und Metallanflug zu erhalten, als wenn man gleichzeitig noch mit Hülfe eines Funkenmikrometers eine Luftstrecke einschaltet. Um hierbei das Maximum der Fluorescenz zu erreichen, genügt es nicht, dass überhaupt noch eine Luftstrecke eingeschaltet wird, sondern dieselbe muss auch eine bestimmte Länge haben, welche je nach der Schlagweite des Funkens und der Grösse des Apparates zwischen 1 und 50 mm variirt. Zur Erläuterung hierfür führe ich folgenden Versuch an. In einer 40 mm weiten Glasröhre wurde der negativen scheibenförmigen Platinelectrode eine mit Kreidepulver bestrichene Glimmerplatte in einer Entfernung von 75 mm gegenübergestellt. Wurde nun die Luft in der Glasröhre bis auf 0,17 mm Druck ausgepumpt, so konnte man bei einer Schlagweite des Inductionsfunkens von 31 mm ohne Einschaltung einer Luftstrecke noch keine Fluorescenz des Kreidepulvers wahrnehmen. Wurde aber nun mit dem Funkenmikrometer eine Luftstrecke eingeschaltet, so fing bei einer Länge derselben von 10 mm die Fluorescenz an, sichtbar zu werden; bei einer Länge der Luftstrecke von 14 mm war sie sehr deutlich, und bei etwa 16 mm trat das Maximum der Helligkeit ein. In gleicher Weise wie auf die Fluorescenz wirkt das Einschalten einer Luftstrecke von bestimmter Länge auch auf die Fortführung von Kathodentheilchen befördernd ein, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe.

In den Lehrbüchern der Physik wird gewöhnlich angeführt, dass nur der Oeffnungsstrom des Inductionsapparates eine merkliche Schlagweite besitzt, und dass die Einschaltung einer noch so kleinen Luftstrecke genüge, um das Uebergehen des Schliessungsstromes vollständig zu verhindern. Diese Anschauung widerspricht aber den von Hrn. Prof. Reitlinger und mir gefundenen Thatsachen. Bei Erzeugung Priestley'scher Ringfiguren beobachteten wir selbst bei Einschaltung einer 30 bis 40 mm langen Strecke nicht

verdünnter Luft gleichzeitig an beiden Electroden Sauerstoff- und Wasserstoffabscheidung, resp. Oxydation und Reduction der Oberfläche von polirten Metallkugeln oder Platten. Ebenso kann man in verdünnter Luft gleichzeitig an beiden Electroden Büschel- und Glimmlicht wahrnehmen, wenngleich in dem Schliessungskreise noch eine Strecke Luft von gewöhnlicher Dichte sich befindet. Auch die oben mitgetheilte Erscheinung, dass die Fluorescenz und der Metallanflug erst bei Einschaltung einer Luftstrecke von bestimmter Länge ihr Maximum erreichen, scheint mir ein weiterer Beweis dafür zu sein, dass beide Ströme durch Luft von gewöhnlicher Dichte übergehen.

Wenn in den Schliessungskreis eines Inductionsapparates, der eine Schlagweite von etwa 170 mm besitzt, gleichzeitig ein Galvanometer, ein Voltameter mit Wollaston'schen Spitzen und eine Luftstrecke eingeschaltet sind, so wird die Ablenkung am Galvanometer und die Wasserzersetzung im Voltameter am grössten, wenn die eingeschaltete Luftstrecke ca. 10 mm beträgt. Verkleinert oder vergrössert man die Luftstrecke, so nehmen Ablenkung und Wasserzersetzung ab. Dieser Umstand ist sehr leicht erklärlich, wenn man in Betracht zieht, dass auch der Schliessungsstrom in Luft von gewöhnlicher Dichte eine merkliche Schlagweite erreicht. Einerseits wird nämlich der Schliessungsstrom durch das Einsetzen einer grösseren Luftstrecke immer mehr und mehr zurückgedrängt, seine paralysirende Wirkung auf den Oeffnungsstrom daher vermindert, und der letztere nimmt an Stärke zu. Andererseits wird aber der Widerstand des gesammten Stromkreises durch das Einschalten einer Luftstrecke vermehrt und der Oeffnungsstrom dadurch geschwächt, jedoch in geringerem Maasse als der Schliessungsstrom. Es muss daher einen gewissen Mittelwerth für die Grösse der Luftstrecke geben, bei welchem die Intensität des Oeffnungsstromes ein Maximum erreicht.<sup>1)</sup>

Nicht nur die relativ grössere Intensität des Oeffnungs-

---

1) Man vergleiche hiermit die Anschauung von Koosen, Pogg. Ann. 107. p. 193. 1859. — Wüllner, Physik 4. p. 953. 1875.



stromes gegenüber dem Schliessungsstrom, sondern auch eine absolut grössere Intensität bringt eine stärkere Fortführung von Electrodenheilchen hervor. Bei gleichem Abstände der Electroden von der Glaswand kann man daher mittelst intensiverer Funken die Fluorescenz und den Metallanflug bei grösserer Dichte der Luft erzeugen, als mittelst schwächeren Funken. Indem ich in einer 1,2 mm weiten Glasröhre einen sehr kräftigen Funken (17 mm Schlagweite) übergehen liess, konnte ich so bei einem Quecksilberdrucke von 63 mm Fluorescenz und Metallanflug hervorrufen. Um die sogenannte strahlende Electrodenmaterie wahrzunehmen, ist es somit nicht nöthig, Verdünnungsgrade von 0,00076 mm anzuwenden, wie W. Crookes angibt, sondern man kann diese Erscheinung auch schon bei 63 mm, also einem etwa 80000-mal höherem Drucke beobachten.

§ 3. Die Dichte der Luft wirkt auf die Fortführung von Anoden- und Kathodentheilchen auch noch in anderer Weise ein. Während nämlich die Quantität der in gleichen Zeiten und unter sonst gleichen Umständen durch den Austritt der positiven Electricität losgerissenen Electrodenheilchen mit geringer werdendem Luftdrucke ebenfalls geringer wird, nimmt die Quantität der in gleichen Zeiten fortgeführten Kathodentheilchen mit dem abnehmenden Luftdrucke zu. Der Nachweis hierfür kann zwar nicht direct durch Wägung der Electroden, d. h. durch die Gewichtsabnahme derselben bestimmt werden, weil die fortgeführten Quantitäten Electrodenmaterie in den meisten Fällen viel zu klein sind, um selbst an einer empfindlichen Wage einen Ausschlag hervorzubringen; dagegen lässt sich dies auf andere Weise erkennen. Versucht man einen „Aufstreuungsring“<sup>1)</sup> mittelst einer kleinen Palladium- oder Antimonkugel in einer Wasserstoffatmosphäre bei etwa 400 mm Quecksilberdruck hervorzubringen, so muss die Stromdauer viermal so lange und länger währen, als zur Erzeugung eines gleich deutlich sichtbaren Ringes bei gewöhnlichem Luftdrucke erforderlich ist.

1) Man sehe die Abhandlung von Reitlinger u. Wächter, *Wien. Ber.* 82. II. Abth. p. 200. 1880.

Bei einem Drucke von ca. 250 mm und darunter ist es aber überhaupt nicht mehr möglich, Aufstreuungsringe zu erhalten. Die Quantität der durch positive Electricität fortgeführten Theilchen nimmt somit mit dem geringer werdenden Luftdrucke ab.

Lässt man dagegen einen Funkenstrom gleichzeitig durch zwei mit Metallelektroden versehene Glasröhren von gleichen Dimensionen gehen, wobei jedoch die Luft in der einen Glasröhre stärker verdünnt ist als in der anderen, so entsteht der Metallanflug in der Nähe der negativen Electrode weit früher und ist stets viel stärker in jener Röhre mit der höheren Verdünnung. Die Quantität der fortgeführten Kathodentheilchen ist somit bei geringerem Luftdrucke grösser.

§ 4. Auch die Entfernungen, bis auf welche Anoden- und Kathodentheilchen unter gleichen Verhältnissen geführt werden, sind verschieden. Die Anodentheilchen werden im allgemeinen so weit geführt, als die Schlagweite des Funkens ist, welchen sie bilden. Dies lässt sich mit Hülfe von positiven Lichtenberg'schen Figuren erkennen. Man kann mit einer durchlöcherten Harzplatte noch in einer Entfernung, welche an der Grenze der Schlagweite des Funkens aufgestellt ist, Strahlenfiguren erhalten. Bei einer Schlagweite von 200 mm in freier Luft werden also auch die Anodentheile 200 mm weit geschleudert. Dies lehrt auch die spectral-analytische Untersuchung des Funkens. Die Funkenlänge ist aber nach den Versuchen von Harris<sup>1)</sup> bekanntlich umgekehrt proportional der Dichte der Luft.

Nicht das Gleiche scheint für die Kathodentheilchen zu gelten. W. Crookes gibt an, dass die Entfernung, bis zu welcher die strahlende Electrodenmaterie geführt wird, gleich der mittleren Weglänge der Gasmoleküle sei. J. Puluj hat jedoch diese Behauptung durch seine Messungen nicht bestätigt gefunden. Nach seinen Beobachtungen ist die Länge des dunklen Raumes an der negativen Electrode, welcher ja eben aus Kathodentheilchen besteht, einerseits überhaupt grösser als die mittlere Weglänge, und die Verbreiterung

1) Harris, Phil. Trans. 1834.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVII.



des dunklen Raumes mit dem geringer werdenden Luftdrucke wächst auch nicht in jenem Verhältnisse, wie die mittlere Weglänge der Gasmoleculé.

Hierbei ist jedoch ein Umstand zu berücksichtigen, auf welchen schon W. Hittorf hinwies. Wenn nämlich die Oberfläche der Kathode grösser ist als die Entwicklung des Glimmlichtes auf derselben, sodass also nicht die ganze Kathode mit Glimmlicht überzogen ist, so hat der dunkle Raum zwischen Kathode und Glimmlicht seine normale Ausdehnung. Ist dagegen die Oberfläche der Kathode kleiner als die Ausbreitung des Glimmlichtes zufolge des vorhandenen Luftdruckes betragen würde, so wird das Glimmlicht auf der Kathode gleichsam zusammen gepresst, und die Länge des dunklen Raumes ist grösser, als sie bei ungehinderter Ausbreitung des Glimmlichtes sein würde. Man müsste daher wohl, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, die Länge des dunklen Raumes stets auf Electroden von so grosser Ausdehnung messen, dass dieselben nie vollständig mit Glimmlicht überzogen sind. Diese Bedingung ist jedoch bei geringen Drucken mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden, und es war mir bisher nicht möglich, derartige Messungen auszuführen.

Um einen approximativen Vergleich dafür zu gewinnen, wie weit Anoden- und Kathodentheilchen unter gleichen Verhältnissen geführt werden, mag Folgendes dienen. Bei einer Schlagweite des Inductionsapparates von 170 mm in freier Luft wurde das Auftreten von Fluorescenz und Metallanflug an der Kathode in einer Entfernung von 0,6 mm erst bei einem Drucke von 63 mm Quecksilberhöhe beobachtet. Nach den Versuchen von Harris müsste aber ein Funke, der in der Luft unter gewöhnlichem Drucke (760 mm) eine Strecke von 170 mm durchbrechen kann, bei 63 mm Druck eine Strecke von 2040 mm zurücklegen können. Die Anodentheilchen würden daher bei einem Luftdrucke von 63 mm unter sonst gleichen Verhältnissen  $2040/0,6 = 3400$  mal so weit geführt werden, als die Kathodentheilchen; bei 30 mm Druck würden die Anodentheilchen etwa 4200 mal, bei 15 mm Druck ca. 5550 mal so weit geführt, als die Kathodentheilchen.

Unter 10 mm Druck hört jedoch die Fortführung von Anodentheilchen gänzlich auf, und es müsste auch erst durch specielle Versuche eruirt werden, ob das Gesetz von Harris über die Schlagweite des Funkens bis zu so geringen Drucken wie 30 oder 15 mm gültig ist. Bei diesen Verdünnungsgraden tritt bekanntlich der helleuchtende Funke nicht mehr auf, und die Anodentheilchen werden nur in nicht glühendem Zustande überführt. Soviel ist jedoch sicher, dass unter gleichen Umständen die Anodentheilchen sich bedeutend weiter fortbewegen als die Kathodentheilchen.

§ 5. Eine weitere Verschiedenheit zwischen der Fortführung von Anoden- und Kathodentheilchen zeigt sich darin, dass die Ausgangspunkte derselben durch verschiedene Einflüsse bedingt werden. Für die Fortführung von Anodentheilchen sind zwei Umstände massgebend, die Lage der Kathode in Beziehung zur Anode, und die Form der Anode hinsichtlich ihrer Krümmung. Die Anodentheilchen gehen stets von dem der Kathode nächstliegenden Punkte der Anode aus, welcher die kürzeste Verbindungslinie zwischen Anode und Kathode bildet.<sup>1)</sup> Sind mehrere Punkte der Anode nahezu gleichweit von der Kathode entfernt, so gehen die Anodentheilchen von jenem Punkte aus, welcher den kleinsten Krümmungsradius, also die stärkste Krümmung hat. Ist die Anode jedoch geradezu mit einer Spitze versehen, so gehen die Anodentheilchen selbst dann von der Spitze aus, wenn dieselbe etwas weiter von der Kathode entfernt ist, als ein anderer Punkt der Anode, nur darf der Unterschied der beiden Wege eine gewisse, von der Dichte des Gases und der Schlagweite des Funkens abhängige Grenze nicht überschreiten.

Die Grösse jener Fläche, von welcher die Anodentheilchen ausgehen, hängt von der der Entladung vorausgehenden Electricitätsspannung ab und ist um so grösser, je höher die Spannung. Indirect ist daher auch die Krümmung der Anodenoberfläche von Einfluss auf die Grösse der Austrittsfläche der Anodentheilchen. Bei Anwendung einer ebenen

1) Diese Erscheinungen hat W. Hittorf zuerst mitgetheilt.



Metallplatte ist letztere Fläche (die centrale Aufreissungsscheibe) am grössten, übersteigt jedoch nach meinen Messungen selbst bei sehr hohen Spannungen nicht mehr als 3 qmm. Die Dichte der Luft, in welcher die Entladung stattfindet, ist ganz ohne Einfluss auf die Grösse dieser Fläche.

Bezüglich der Austrittspunkte für die Kathodentheilchen kommt die Stellung der Anode zur Kathode erst in zweiter Linie in Betracht, dagegen ist die Reinheit der Oberfläche, d. h. die Abwesenheit einer Oxydschicht und die Dichte des Gases sehr wesentlich. Wird die Oberfläche einer metallischen Kathode mit einer dichten Oxydschicht überzogen und nur eine bestimmte Stelle blank gemacht, so treten die Kathodentheilchen zunächst an dieser blanken Stelle aus, selbst dann, wenn diese Stelle weiter von der Anode entfernt ist, als ein anderer Punkt der Kathode, nur darf auch hier eine von der Dichte des Gases abhängige Grenze nicht überschritten sein. Bei geringer Luftdichte ist es jedoch möglich, die Kathodentheilchen sogar auf der der Anode entgegengesetzt liegenden Seite der Kathode erscheinen zu lassen, was bei den Anodentheilchen nicht gelingt. Die Anwesenheit eines Oxydüberzuges äussert auf das Austreten der Anodentheilchen keine merkbare Wirkung, hingegen ist wieder die Krümmung der Oberfläche unwesentlich für das Austreten der Kathodentheilchen.

Wie oben erwähnt, ist die Dichte der Luft ohne Einfluss auf die Grösse jener Fläche, von welcher die Anodentheilchen austreten, wirkt dagegen bestimmend auf die Grösse der Fläche, von welcher die Kathodentheilchen ausgehen. Je geringer die Dichte der Luft, um so grösser ist letztere Fläche. Nach Analogie des von Prof. Reitlinger<sup>1)</sup> gefundenen, von Bezold<sup>2)</sup> näher studirten Gesetzes für die Vergrösserung der Lichtenberg'schen Scheibenfiguren, sowie nach den von Prof. Reitlinger und mir gemachten Messungen<sup>3)</sup> über die Ausbreitung des Glimmlichtes bei ver-

1) Reitlinger, Wien. Ber. 43. p. 531. 1861.

2) Bezold, Pogg. Ann. 144. p. 337 u. 526. 1871.

3) Reitlinger, Wien. Ber. 42. p. 180. 1880.

schiedenem Drucke, dürfte anzunehmen sein, dass die Vergrösserung der Austrittsfläche der Kathodentheilchen umgekehrt proportional ist dem Quadrate der Luftdichte. Bezeichnet  $p$  den Druck der Luft,  $d$  den Durchmesser jener kreisförmigen Flächen, von welchen die Kathodentheilchen ausgehen (die blanken Scheiben), so müsste das Product  $p \cdot d$  somit eine constante Zahl sein. In der citirten Abhandlung fanden Prof. Reitlinger und ich folgende Zahlen:

$p =$	2,5 mm	5 mm	10 mm
$d =$	17,5 "	9 "	4,8 "
$d \cdot p =$	43,8	45	48

Bei grösserem Drucke wurde das Product  $p \cdot d$  immer grösser, bis zu dem vierfachen Werthe, entsprach also der Voraussetzung nicht. Bei den vielfachen Umständen, welche auf diese Messungen störenden Einfluss nehmen, spricht dies jedoch wohl noch nicht entschieden gegen obige Annahme.

Unzweifelhaft ist jedoch die Thatsache, dass die Grösse jener Fläche, von welcher die Kathodentheilchen austreten, von dem Luftdrucke abhängig ist und mit abnehmendem Luftdrucke bedeutend wächst, bei den Anodentheilchen dagegen nicht. Um einen numerischen Anhaltspunkt zur Beurtheilung hierfür zu geben, mag Folgendes dienen: Während die Anodentheilchen innerhalb eines Luftdruckes von 2280 bis 10 mm von einer Fläche ausgingen, die im Mittel etwa 3 qmm betrug, gingen die Kathodentheilchen bei einem Drucke von 40 mm von einer Fläche = 6 qmm aus, bei 10 mm Druck war die Fläche 18 qmm, bei 1,25 mm Druck 380 qmm, bei 0,04 mm Druck mehr als 40000 qmm.

§ 6. Ein sehr bemerkenswerther Unterschied zwischen der Fortführung von Anoden- und Kathodentheilchen besteht ferner in der Bewegungsrichtung derselben. Die Anodentheilchen gehen stets, wie im vorigen Paragraphen erwähnt wurde, von einer relativ kleinen Fläche aus und bewegen sich von da kegelförmig in der Richtung des Stromes und unter Einhaltung der kürzesten Verbindungslinie bis zur Kathode hin. Es ist also die Stellung der Kathode zur Anode, welche ihre Bewegungsrichtung bestimmt. Die Grösse des an der Anode gelegenen spitzen Winkels lässt sich hier-



bei annähernd mit Hülfe Lichtenberg'scher positiver Strahlenfiguren ermitteln. Der Radius der Strahlenfigur stellt die eine Kathete eines rechtwinkligen Dreiecks dar, die Distanz zwischen dem Mittelpunkte der Figur und der aus einer Metallspitze bestehenden Anode bildet die andere Kathete. Es zeigt sich, dass dieser Winkel bei sogenannten dunklen Entladungen bedeutend grösser ist, als bei leuchtenden Funkenentladungen; ebenso ändert er sich mit der Spannung.

Auf die Bewegungsrichtung der Kathodentheilchen ist die Lage und Stellung der Anode, sowie die Richtung des Stromes ohne Einfluss. Die Kathodentheilchen treten unter allen Umständen senkrecht zur Oberfläche der Kathode aus und bewegen sich in dieser Richtung geradlinig fort. Die Form der Kathodenoberfläche ist somit allein massgebend für die Bewegungsrichtung der Kathodentheilchen. Auf diesen Umstand hat zuerst W. Hittorf aufmerksam gemacht. Weitere Beweise für die zur Kathodenoberfläche normale Bewegungsrichtung hat auch J. Puluj geliefert, wovon im nächsten Paragraphen gesprochen wird. Die Kathodentheilchen lassen sich ferner aus ihrer geradlinigen Bewegung auf keinerlei Weise ablenken, die Kathodenstrahlen sind weder brechbar, noch reflectirbar. Dies lassen die sogenannten „Schatten“ erkennen, welche von Körpern erzeugt werden, die in die Bahn der Kathodentheilchen gestellt sind, wie dies die schönen Experimente von Hittorf, Crookes und Puluj lehren. Die Anodentheilchen dagegen sind fähig, sich in allen nur denkbaren Curven und Biegungen fortzubewegen.

§. 7. Die Einwirkung des Magnets auf die Anoden- und Kathodentheilchen lässt ebenfalls einen charakteristischen Unterschied derselben erkennen. Du Moncel<sup>1)</sup> gibt an, dass der helleuchtende Funke, also die Anodentheilchen, durch den Magnet nicht abgelenkt werden könne, sondern nur die Aureole oder Gasentladung. Hr. Prof. Reitlinger und ich haben jedoch experimentell nachgewiesen<sup>2)</sup>, dass

1) Du Moncel, Recherches p. 47. Wiedemann, Galv. 2. §. 739.

2) Reitlinger u. Wächter, Wien. Ber. 82. p. 207. 1880.

auch der Funken selbst abgelenkt werden kann, und zwar sehr beträchtlich; allerdings bedarf es hierzu ausserordentlich starker Magnetkräfte, wie man sie nur mit Electromagneten grösster Art hervorbringen kann. Die Ablenkung des Funkens oder der Anodentheilchen erfolgt dann gemäss dem Biot-Laplace'schen Gesetze. Ist die Richtung des Stromes senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Magnetpole in jener Ebene, welche durch die Längsrichtung des (hufeisenförmigen) Magnets geht, so erfolgt die Ablenkung in aequatorialem Sinne. Die Anodentheilchen werden daher so abgelenkt, wie zwischen den Magnetpolen herabfallende diamagnetische Körperpartikelchen. Dabei ist es gleichgültig ob die betreffenden Anodentheilchen aus Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, also paramagnetischen Metallen bestehen, oder aus Wismuth, Antimon etc., also diamagnetischen Metallen. Dieser Umstand ist insofern auffallend, als bei den hierbei thätigen starken Magnetkräften, die Anziehungskraft in axialer Richtung, speciell auf Eisentheilchen eine sehr bedeutende ist, und dennoch werden dieselben äquatorial abgelenkt. Man sieht hieraus, dass der positivelectrische Zustand auf die Eisentheilchen einen stärkeren Impuls hinsichtlich der Ablenkungsrichtung ausübt, als der specifische Magnetismus der Substanz.

Betrachtet man die Ablenkung der Kathodentheilchen durch den Magnet<sup>1)</sup> in ihrer Gesammtheit, so lässt sich das Biot-Laplace'sche Gesetz absolut nicht darauf anwenden. Es ist dies nur dann möglich, wie J. Puluj gezeigt hat, wenn man jedes Kathodentheilchen einzeln in Betracht zieht und als ein elementares Stromelement auffasst, welches sich, normal zur Kathodenoberfläche ausgehend, vom negativen Pole geradlinig fortbewegt und hierbei dieselben Eigenschaften hat, als ob es mit statischer Electricität geladen wäre. Nur unter dieser Voraussetzung können die Ablenkungen der Kathodentheilchen mit jenen der Anodentheilchen unter gleichem Gesichtspunkte betrachtet werden. Dies scheint mir aber ein Beweis dafür zu sein, dass die

1) Plücker, Pogg. Ann. 103. p. 88. 1858.



Kathodentheilchen in der That normal zur Kathodenoberfläche fortgeführt werden. Bei der oben präcisirten Stromrichtung gegenüber den Magnetpolen erfolgt die Ablenkung der Kathodentheilchen bekanntlich in axialem Sinne; es verhalten sich also hier die Partikelchen aller Metalle, inclusive des Wismuths und Antimons, wie paramagnetische Substanzen.

§ 8. Es sind noch einige weitere Verschiedenheiten zwischen Anoden- und Kathodentheilchen zu erörtern. Die Kathodentheilchen werden unter allen Umständen in nicht leuchtendem Zustande von der Kathode fortgeführt, indem sie den dunklen Raum zwischen Kathode und Glimmlicht erzeugen. Die Anodentheilchen werden hingegen sowohl in leuchtendem, als auch in nicht leuchtendem Zustande übergeführt. Leuchtend sind sie bekanntlich in dem Falle, wenn die Kathode sich in einer Entfernung von der Anode befindet, die innerhalb der Schlagweite des Funkens liegt, und wenn das zwischen den beiden Electroden befindliche Gas hierbei nicht allzu sehr verdünnt ist. In sehr verdünnten Gasen, sowie in einer Entfernung ausserhalb der Schlagweite werden die Anodentheilchen in nicht leuchtendem Zustande fortgeschleudert. Das Vorhandensein von Anodentheilchen im leuchtenden Funken lässt sich mittelst des Spectralapparates, der Aufreissungsscheiben und der Aufstreuungsringe constatiren. Die Fortführung nicht leuchtender Anodentheilchen kann mittelst Lichtenberg'scher positiver Strahlenfiguren, sowie mittelst Aufreissungsscheiben erkannt werden. Bei Anwendung des letzteren Mittels ist jedoch ein gewisser Umstand zu berücksichtigen. Man muss hierzu nämlich eine polirte und galvanisch versilberte Kupferplatte benutzen. Stellt man unter dem Recipienten der Luftpumpe einer solchen Platte, welche als Anode dient, in geringer Entfernung (8—10 mm) eine Metallspitze gegenüber und verdünnt die Luft bis auf etwa 15 mm Quecksilberdruck, so erfolgt die Entladung des Inductionsstromes nur in Form von Büschel- und Glimmlicht; von einem leuchtenden Funken ist nichts wahrzunehmen. Nach beiläufig zehn Minuten während der Stromdauer bemerkt man jedoch, nach vorherigem

Abwischen der entstandenen *Pristley'schen* Figur, auf der versilberten Oberfläche der Platte einen kreisrunden rothen Fleck. Derselbe rührt davon her, dass an dieser Stelle die Theilchen des Silberüberzuges fortgeschleudert wurden und dadurch die darunter liegende Kupferfläche sichtbar wurde. Dies ist ein Beweis dafür, dass bei der Entladung Anodentheilchen abgestossen wurden, ohne einen leuchtenden Funken hervorzubringen. Bei den *Lichtenberg'schen* Figuren kennzeichnen sich die fortgeschleuderten Anodentheilchen als einzelne Striche und Strahlen auf der Harzplatte, welche durch Bestäuben mit dem *Villarsy'schen* Gemenge bemerkbar gemacht werden, wie dies Hr. Prof. *Reitlinger* und ich dargelegt haben.<sup>1)</sup>

Noch ein bemerkenswerther Unterschied zwischen Anoden- und Kathodentheilchen ist zu erwähnen. Die Anodentheilchen haben eine zwar geringe, aber immerhin messbare Grösse und werden augenscheinlich durch einzelne Partialentladungen mechanisch losgerissen. Dies erkennt man sowohl durch die Betrachtung der Anode und der Anodentheilchen unter dem Mikroskop, wie durch das die Losreissung begleitende Knistern. Bei Anwendung von Anoden aus Holz, die vorher bestäubt wurden, kann man aus der Art des Knisterns bei der dunklen Entladung im vorhinein darauf schliessen, ob die zu erzeugende *Lichtenberg'sche* Figur aus wenigen oder vielen Strahlen zusammengesetzt sein wird. Legt man auf eine Metallplatte ein dünnes Glimmerblättchen und erzeugt auf demselben einen Aufstreuungsring, so kann man unter dem Mikroskope die einzelnen Anodentheilchen, aus welchen der Aufstreuungsring besteht, voneinander unterscheiden. Die Anode selbst zeigt unter dem Mikroskop kraterförmige Vertiefungen.

Nach der Anschauung von *J. Puluj* werden auch die Kathodentheilchen mechanisch losgerissen. *Puluj* führt jedoch zur Begründung dieser Annahme keine experimentellen Belege an. Einige hierüber angestellte Versuche lehrten mich Folgendes: In einer T-förmigen Glasröhre wurde

1) *Reitlinger u. Wächter, Wien Ber. 83. p. 677. 1881.*



ein dünner Platindraht als Kathode angebracht. Die Luft in dem Rohre war so weit verdünnt, dass beim Durchgang des Inductionstromes der Platindraht nur theilweise von Glimmlicht umhüllt erschien. Wurde nun der Platindraht dadurch erwärmt, dass ein galvanischer Strom denselben durchfloss, so verbreiterten sich sowohl das Glimmlicht als auch der dunkle Raum an der Kathode auf das Anderthalb- bis Zweifache der früheren Ausdehnung, je nach dem Grade der Erhitzung des Drahtes. Um die Einwirkung des galvanischen Stromes zu vermeiden, erwärmte ich die Kathode auch auf andere Weise. Zu dem Zwecke wurde eine Metallröhre, welche an einem Ende verlöthet war, in ein weites Glasrohr eingekittet und die Luft in letzterem verdünnt. Wenn nun kochendes Wasser oder heisses Oel in die Röhre eingefüllt wurde, so verbreiterten sich im Momente des Eingiessens das Glimmlicht und der dunkle Raum an der Aussen- seite der Röhre in merklicher Weise.

Die Erwärmung der Kathode wirkt somit auf die Fortführung der Kathodentheilchen fördernd ein. Dies erkennt man auch daran, dass die Kathodentheilchen von dünnen und kurzen Drähten in grösserer Quantität fortgeführt werden, als von dicken Drähten oder Metallblechen; letztere werden nämlich durch den Inductionstrom selbst weniger erwärmt. Bei Betrachtung des Metallanfluges in der Nähe der Kathoden mittelst eines Mikroskopes ist man nicht wohl im Stande, einzelne Partikelchen zu erkennen. Ebenso lässt sich an der Kathode selbst nicht die geringste Spur einer Auflockerung der Oberfläche wahrnehmen. Die Fortführung der Kathodentheilchen ist daher meiner Anschauung nach eher als ein Verdampfen des Kathodenmetalles aufzufassen, als wie ein mechanisches Losreissen einzelner Partikel. Bei der Fortführung von Anodentheilchen war es mir nicht möglich, mit Sicherheit zu eruiiren, ob das Erwärmen der Anode befördernd darauf einwirke oder nicht.

§ 9. In vorliegender Abhandlung, welche nur den Zweck hat, jene Unterschiede zu erörtern, welche zwischen der Fortführung von Anoden- und Kathodentheilchen bestehen, wurde die mit der Funkenentladung gleichzeitig stattfindende Gas-

entladung nicht berücksichtigt. Damit soll jedoch nicht ausgedrückt sein, dass die Stromübertragung in gasförmigen Medien vorwiegend oder ausschliesslich durch die fortgeführte Electrodenmaterie bewirkt werde. Dies hängt vielmehr ganz von der Dichte des Gases ab. In Gasen unter gewöhnlichem Drucke, und bei grosser Schlagweite des Funkens fliesst bekanntlich nur ein geringer Theil des Stromes durch das Gas über, und der grössere Stromtheil gleicht sich in dem Funken aus. Mit wachsender Verdünnung des Gases wird dagegen der Funken immer schwächer, und die Gasentladung nimmt zu, bis dieselbe bei etwa 8 bis 0,1 mm Druck ein Maximum erreicht.

Jedoch auch hier findet eine Verschiedenheit an den beiden Electroden statt. Während nämlich an dem positiven Pole die Gasentladung unmittelbar von der Electrode ausgeht, erfolgt an dem negativen Pole die Stromübertragung an die Gasmoleküle nur durch Vermittelung der Kathodentheilchen. Die Büschellichtschichten werden unmittelbar von der Anode ausgesendet, die Glimmlichtschicht dagegen ist durch einen mit fortgeschleuderten Metalltheilchen erfüllten Raum von der Kathode getrennt. Hier bewirken also die in Bewegung befindlichen Kathodentheilchen den Uebergang des electrischen Stromes von der Kathode in das Gas.

Schliesslich ist noch ein Umstand zu erwähnen, welcher auf die Fortführung von Electrodenheilchen Einfluss hat. Wie Hr. Prof. Reitlinger und ich dargelegt haben<sup>1)</sup>, findet beim Uebertritte des electrischen Stromes in ein gasförmiges Medium nur dann ein Losreissen von Anodentheilchen statt, wenn die Anode aus Metall oder überhaupt einem „guten Leiter“ besteht. Bei Anwendung von „Halbleitern“, wie Holz, Papier, Wolle, Steinsalz etc., werden keine Anodentheilchen losgerissen, und es erfolgt ausschliesslich Gasentladung, vorausgesetzt, dass die Electrode nicht mit einem staubförmigen Leiter bedeckt ist. Nachdem wir diese Thatsache constatirt hatten, lag es nahe, auch die Kathode aus einem Halbleiter herzustellen. Ich brachte daher in Glas-

1) Reitlinger u. Wächter, Wien. Ber. 83. p. 677. 1881.



gefäßen Kathoden aus Holz oder Papier an und evacuirte hierauf die eingeschlossene Luft bis auf sehr geringen Druck. Beim Durchgange des electricischen Stromes zeigte sich nun ein wesentlich anderes Auftreten des Glimmlichtes. Während nämlich bei metallischen Electroden das Glimmlicht und der dunkle Raum die Kathode allseitig umhüllen, erschien bei Kathoden aus Holz oder Papier nur ein einziger Glimmstrahl, der immer von dem gleichen Punkte der Kathode ausging, während der übrige Theil der Holzelectrode dunkel blieb. Dies erklärt sich wohl daraus, dass der Halbleiter in der Richtung des geringsten Widerstandes von dem Funken durchbrochen, wurde und die weitere Entladung nur von dem innerhalb des Halbleiters sich befindenden metallischen Zuleiter ausging. Eine den Halbleiter umhüllende Glimmlichtschicht, sowie den dunkeln Raum an der Kathode konnte ich auf keine Weise erhalten. Es werden somit weder Kathoden-, noch Anodentheilchen von Halbleitern losgetrennt. Diese Thatsache kann auch graphisch dargestellt werden. Bezeichnen die Linien  $ab$  und  $bc$  zwei verschiedene Medien, in welchen sich der electricische Strom fortbewegt, und zwar  $ab$  in Fig. 1 einen metallischen Leiter,  $bc$  ein Gas, so würde das electricische Gefälle etwa durch

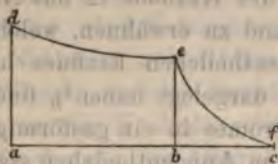


Fig. 1.

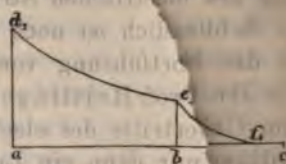


Fig. 2.

die beiden Curven  $de$  und  $ef$  dargestellt werden. Im Punkte  $e$  erleidet das Gefälle einen plötzlichen Bruch, und hier ist es, wo die Losreissung von Electrodenheilchen erfolgt. Ist hingegen  $ab$  ein Halbleiter, so stellt sich das electricische Gefälle zwischen den Punkten  $d_1$  und  $f_1$  beiläufig, wie in Fig. 2 dar. In  $e_1$  findet zwar auch ein Bruch des Gefälles statt, aber unter einem viel stumpferen Winkel, und in diesem Falle werden keine Electrodenheilchen losgetrennt.

Dies scheint in gleicher Weise für den Uebergang der Electricität aus festen, wie aus flüssigen Electroden in gasförmige Medien zu gelten. Für den Austritt der Anodentheilchen haben Hr. Prof. Reitlinger und ich bereits in der oben citirten Abhandlung mitgetheilt, dass ein Losreißen einzelner Flüssigkeitspartikel bei allen gut leitenden Flüssigkeiten, wie concentrirten Säuren, Lösungen von Metallsalzen, destillirtem Wasser und Alkohol stattfindet, bei den isolirenden Flüssigkeiten, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum, Terpentinöl, Olivenöl dagegen nicht. Schwefeläther scheint gegenüber atmosphärischer Luft unter gewöhnlichem Drucke jenen Uebergangspunkt zu bilden, wo das Losreißen von Anodentheilchen eben aufhört.

Zur Anwendung als flüssige Kathoden konnten nur concentrirte Schwefelsäure und Olivenöl benutzt werden, da die übrigen Flüssigkeiten, ihrer leichten Flüchtigkeit wegen, natürlich nicht in evacuirt Gefäße gebracht werden können. Zu dem Zwecke wurde in eine lothrecht aufgestellte Glasröhre, welche an ihren beiden Enden mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen war, eine ca. 2 cm hohe Schicht der betreffenden Flüssigkeit eingefüllt. Der Durchgang des electrischen Stromes durch Olivenöl erfolgte in der Art, dass nur einzelne stossweise Entladungen die Oelschicht durchbrachen, eine Entwicklung von Glimmlicht fand dabei nicht statt. Bei Anwendung von Schwefelsäure breitete sich dagegen über der Flüssigkeitsoberfläche das Glimmlicht und der dunkle Raum genau in derselben Weise aus, wie bei einem metallischen Leiter. Dieser Umstand scheint mir ebenfalls darauf hinzudeuten, dass der dunkle Raum zwischen Kathode und Glimmlicht in der That aus dampfförmiger Substanz und nicht aus einzelnen, mechanisch losgerissenen, festen Partikeln besteht.

#### Schlussresultate.

Die im Vorstehenden dargelegten Unterschiede zwischen der Fortführung von Anoden- und Kathodentheilchen beim Durchgange des electrischen Stromes durch ein gasförmiges Medium lassen sich also etwa wie folgt zusammenfassen:



1. Die Fortführung von Anodentheilchen erfolgt in atmosphärischer Luft unter einem Drucke von 4500 bis 10 mm Quecksilberhöhe; die Fortführung von Kathodentheilchen konnte nur unter einem Luftdrucke von 63 bis 0,005 mm beobachtet werden.

2. Die Quantität der in gleichen Zeiten und unter sonst gleichen Umständen losgerissenen Electrodentheilchen nimmt an der Anode mit geringer werdendem Luftdrucke ab, an der Kathode dagegen nimmt sie mit geringer werdendem Luftdrucke zu.

3. Die Anodentheilchen werden unter denselben Verhältnissen bedeutend weiter fortgeführt als die Kathodentheilchen (bei 63 mm Druck etwa 3400mal so weit).

4. Die Anodentheilchen gehen, unbeeinflusst von dem Luftdrucke, stets von einer relativ sehr kleinen Fläche aus; die Kathodentheilchen dagegen werden mit abnehmendem Luftdrucke von immer grösseren Flächen fortgeführt. (Diese letzteren Flächen erreichen eine mehr als 10000fache Grösse als jene bei den Anodentheilchen.)

5. Die Anodentheilchen treten immer nur an einer bestimmten Stelle der Anode aus, und zwar jener, welche der Kathode am nächsten liegt; die Kathodentheilchen erscheinen dagegen, nach Maassgabe der Dichte des Gases, an der gesamten Oberfläche der Kathode.

6. Das Austreten der Anodentheilchen wird durch gekrümmte oder zugespitzte Form der Electrode begünstigt; das Austreten der Kathodentheilchen durch eine reine, d. h. oxydfreie Oberfläche.

7. Die Bewegungsrichtung der Anodentheilchen wird durch die Stellung der Kathode zur Anode bestimmt, indem sich die Anodentheilchen in der Richtung des electricischen Stromes auf dem Wege des geringsten Leitungswiderstandes bis zur Kathode hin bewegen. Die Bewegungsrichtung der Kathodentheilchen erfolgt stets normal zur Kathodenoberfläche, unbeeinflusst durch die Stellung der Anode und die Richtung des electricischen Stromes.

8. Die Anodentheilchen können sich in allen denkbaren krummlinigen Bahnen bewegen; die Kathodentheilchen da-

gegen bewegen sich nur geradlinig und sind nicht fähig, krummlinige Bahnen zu beschreiben.

9. Die Anodentheilchen werden durch den Magnet so abgelenkt, wie diamagnetische Substanzen, die Kathodentheilchen in der Art wie paramagnetische Körper.

10. Die Anodentheilchen werden sowohl im leuchtenden wie im nicht leuchtenden Zustande übergeführt; die Kathodentheilchen nur in nicht leuchtendem Zustande.

11. Die Anodentheilchen haben eine messbare Grösse und werden augenscheinlich durch einzelne Impulse mechanisch losgerissen; die Kathodentheilchen sind unmessbar klein und scheinen durch einen Verdampfungsprocess zu entstehen.

12. Das Erwärmen der Electroden wirkt auf die Fortführung von Kathodentheilchen entschieden fördernd ein, bei den Anodentheilchen konnte dies nicht mit Sicherheit constatirt werden.

13. Die Kathodentheilchen vermitteln den Uebergang des electrischen Stromes von der Electrode an die Gas-molecüle; bei den Anodentheilchen ist dies nicht der Fall.

14. Zur Fortführung von Anodentheilchen ist, nach den Versuchen von G. Wiedemann und Rühlmann<sup>1)</sup> zu schliessen, eine der Entladung vorangehende grössere Electricitätsspannung erforderlich, als zur Fortführung von Kathodentheilchen. Der Austritt der ersteren erfolgt daher unter sonst gleichen Verhältnissen in grösseren Intervallen als der Austritt der letzteren.

Diese Thatfachen documentiren meiner Ansicht nach einen Unterschied zwischen positiver und negativer Electricität, welcher nicht als ein Gegensatz im Sinne von Plus und Minus zweier gleichartiger Zustände der Materie zu betrachten ist, sondern vielmehr als eine qualitative Verschiedenheit der beiden Electricitätsarten.

Wien, physikal. Laborat. des Prof. Edm. Reitlinger.

1) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. 145. p. 235. 1872. Man sehe auch Faraday, Pogg. Ann. 48. p. 277 al. 1501. 1839.



### X. Ueber die magnetische Schirmwirkung des Eisens; von J. Stefan.

(Aus dem 85. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. vom 16. März 1882; mitgetheilt vom Hrn. Verf.).

Bei der Anwendung der Theorie der magnetischen Induction auf das Problem der Magnetisirung einer eisernen Hohlkugel ist Poisson zu folgendem Resultate gelangt. Wird eine solche Kugel durch äussere Kräfte magnetisirt, so wirkt dieselbe in ihrem Hohlraume mit Kräften, welche den äusseren entgegengesetzt sind. Die resultirende Wirkung im Hohlraume ist von der Dicke der Kugelwand abhängig, und wenn diese im Vergleiche zum Radius nicht sehr klein ist, so beträgt die resultirende Wirkung im Hohlraum nur einen kleinen Bruchtheil jener der äusseren Kräfte. Ein in der Höhlung befindlicher Magnet wird daher durch die ihn umgebende Eisenwand gegen die Einwirkung ausserhalb derselben befindlicher Magnete wenigstens theilweise geschützt. Umgekehrt erfahren auch die letzteren von dem eingeschlossenen Magnete eine viel geringere Einwirkung, als von demselben Magnete im freien Zustande. Denn die Rechnung lehrt auch, dass eine Hohlkugel, welche durch einen in ihrer Höhlung befindlichen Magnet magnetisirt wird, nach aussen eine Wirkung ausübt, welcher jener des Magnetes entgegengesetzt ist.

Die Eisenkugel zeigt gegen die magnetischen Kräfte ein ähnliches Verhalten, wie eine Hohlkugel aus einem gut leitenden Material gegen die electricen. Es ist diese Analogie nicht bloss für diese specielle Form der Körper vorhanden, für die Kugelform lässt sich aber die Rechnung in vollständiger und sehr einfacher Weise führen.

Das in Rede stehende Verhalten der guten Leiter gegen electricen Kräfte wird häufig als electricen Schirmwirkung bezeichnet. In demselben Sinne kann man also auch von einer magnetischen Schirmwirkung des Eisens reden.

Die Wirkung kann zur Astasirung der Galvanometer benutzt werden. W. Thomson hat dieselbe bei der Con-

struction seines Marinegalvanometers zur Anwendung gebracht. Die wichtigste Anwendung jedoch hat diese Schirmwirkung wohl in der Gramme'schen Maschine gefunden. In einer dieser Maschine gewidmeten Monographie hat A. Breguet diesen Gegenstand in sehr einfacher Weise auseinandergesetzt.

Die magnetische Schirmwirkung des Eisens verdient nunmehr wohl eine grössere Beachtung und sollte auch in einem experimentellen Course der Physik demonstrirt werden. Ich habe zu diesem Zwecke einige Versuche mit hohlen Eisen-cylindern oder Eisenringen ausgeführt und theile im Folgenden die Ergebnisse derselben mit. Ich habe diese specielle Form der Eisenkörper gewählt, weil diese Form für die Anwendung zunächst die grösste Bedeutung hat.

#### I. Ablenkungsversuche.

Der Einfluss von Eisenmassen auf die Fernwirkung eines Magnetes lässt sich am einfachsten durch Ablenkungsversuche bestimmen. Ich will einige Beispiele anführen.

Der abzulenkende Magnet war der Ringmagnet eines Galvanometers von Edelmann. Der ablenkende wurde in der auf dem magnetischen Meridian senkrechten, durch die Mitte des Ringmagnetes gehenden Linie aufgestellt. Ein Magnet von 5 cm Länge und 1 cm Durchmesser gab bei 31 cm Distanz eine Ablenkung von 116 Scalentheilen. Wurde um diesen Magnet ein Eisenring von 11 cm innerem, 13 cm äusserem Durchmesser und 5 cm Höhe gelegt, sodass die Axe des Magnetes durch die Mitte des Ringes ging, so fiel die Ablenkung auf 22 Scalentheile, also auf dem fünften Theil ihres ursprünglichen Betrages herab. Ein Eisenring von denselben Querdimensionen, aber von doppelter Höhe reducirte die Ablenkung auf 12 Scalentheile.

Ein Magnet von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser gab bei einer Distanz von 34,3 cm eine Ablenkung von 495, bei einer Distanz von 41,4 cm eine Ablenkung von 281 Scalentheilen. Diese Ablenkungen wurden durch den Eisenring von 5 cm Höhe auf 70, resp. 41 Scalentheile reducirt.

Ein Eisenring wirkt nicht nur in der bei diesen Ver-



suchen angewendeten Lage vermindernd auf die Fernwirkung des Magnetes ein, sondern auch, wenn seine Mittellinie höher oder tiefer gestellt wird, als die Axe des Magnetes. Folgende zwei Tabellen geben zwei Beispiele. Bei der ersten war der 5 cm lange, bei der zweiten der 10 cm lange Magnet benutzt.  $h$  bedeutet den verticalen Abstand der Axe des Magnetes und der Mittellinie des Cylinders von 5 cm Höhe,  $s$  bedeutet die Ablenkung in Scalentheilen.

	$h = 0$	2,5	5	7,5	10	12,5	$\infty$
I. $s = 22$		35	65	90	102	110	116
II. $s = 70$		127	184	283	436	463	495

Die unter  $s$  angeführten Zahlen sind die Mittelwerthe aus den Ausschlägen nach zwei entgegengesetzten Seiten, welche sich bei den zwei entgegengesetzten Lagen des ablenkenden Magnetes ergeben. Diese doppelte Beobachtung ist in den Fällen, in welchen der Cylinder eine höhere Lage erhält, nothwendig, weil seine Magnetisirung durch die verticale Componente des Erdmagnetismus die Ausschläge nach der einen Seite vergrößert, nach der anderen vermindert. Zugleich wird dadurch auch der Einfluss eines dem Cylinder eigenthümlichen Magnetismus eliminirt.

Wird unter oder über einen Magnet eine Eisenplatte gelegt, so wird dessen Fernwirkung ebenfalls geschwächt. Eine runde Platte von 1,2 cm Dicke und 13 cm Durchmesser wurde über den 10 cm langen Magnet in verschiedenen Abständen gestellt. Für die unter  $h$  angeführten Distanzen der unteren Fläche der Platte von der Axe des Magnetes wurden die Ablenkungen  $s$  gefunden:

$h = 2,5$	5	7,5	$\infty$
$s = 276$	388	440	495

Man kann die Platte auch seitwärts vom Magnete aufstellen, sodass ihr horizontaler Durchmesser der Axe des Magnetes parallel geht, die Wirkung bleibt dieselbe. Stellt man aber die Platte vor oder hinter den ablenkenden Magnet, so tritt nicht eine Schwächung, sondern eine wenn auch nicht grosse Verstärkung der Fernwirkung ein.

## II. Schwingungsversuche.

Ein kleiner cylindrischer Magnet von 3 cm Länge und 0,4 cm Durchmesser wurde mittelst eines leichten einen Spiegel tragenden Gestelles an einen Coconfaden aufgehängt. Die Schwingungsdauer dieses Apparates betrug 5,9 Secunden. Wurde der Magnet durch einen Messingcylinder von gleichem Trägheitsmoment ersetzt, so betrug die Schwingungsdauer 34,4 Secunden.

Bedeutet  $K$  das Trägheitsmoment des schwingenden Systems  $M$  das magnetische Moment des Magnetes,  $T$  die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus, endlich  $\theta$  den Coëfficienten der Torsion, sodass für mässige Ausschläge  $\varphi$  die Gleichung:

$$K \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -(MT + \theta) \varphi$$

gilt, so ist:

$$5,9 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{MT + \theta}}, \quad 34,4 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{\theta}}$$

und daraus folgt:  $\theta = 0,03 MT$ .

Ueber den Apparat wurde nun ein Eisencylinder geschoben. Die Dimensionen dieses Cylinders sind folgende: Höhe 5 cm, innerer Durchmesser 11 cm, äusserer Durchmesser 14 cm, also Wanddicke 1,5 cm. Der Cylinder wurde so gestellt, dass der Mittelpunkt desselben mit jenem des Magnetes zusammenfiel. Es wurde sodann die Schwingungsdauer beobachtet, welche sich bedeutend grösser ergab als die Dauer der Schwingungen im freien Raume. Der Magnet wurde dann gehoben, jedoch so, dass sein Mittelpunkt immer in der Axe des Cylinders blieb. Für verschiedene Stellungen des Magnets wurden wieder die Schwingungsdauern bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Beobachtungen.

$h$  bedeutet die Höhe des Mittelpunktes des Magnetes über der Mitte des Cylinders ausgedrückt in Centimetern,  $\tau'$  die zugehörige Schwingungsdauer. Die Zahlen der letzten Reihe geben die aus den Beobachtungen berechneten Verhältnisse zwischen der Horizontalcomponente  $T$  und der Intensität  $T'$  des magnetischen Feldes an dem jeweiligen Orte



des Magnetes. Diese Zahlen geben also an, auf den wievielten Theil ihres Werthes die Horizontalcomponente durch die Wirkung des Eisencylinders herabgesetzt wird.

$h = 0$	1,25	2,5	5	7,5	10
$r' = 13,6$	12,8	11,0	8,4	7,1	6,6
$\frac{T}{T'} = 6,10$	5,30	3,76	2,09	1,47	1,26

Das Verhältniss von  $T$  zu  $T'$  wurde aus den beiden Formeln:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{K}{MT + \theta}}, \quad \tau' = 2\pi \sqrt{\frac{K}{MT' + \theta}},$$

mit Berücksichtigung der gefundenen Beziehung zwischen  $\theta$  und  $MT$  berechnet. Es ist:

$$\frac{T'}{T} = \frac{1,03 \tau^2}{\tau'^2} - 0,03,$$

und der reciproke Werth davon steht in obiger Tabelle.

Diese lehrt, dass in der Mitte des Cylinders die Horizontalcomponente auf weniger als den sechsten Theil ihres Werthes im freien Raume herabgesetzt ist. Mit wachsender Entfernung von der Mitte des Cylinders nimmt die Abschwächung des magnetischen Feldes ab, macht sich aber noch in beträchtlicher Höhe ausserhalb des Cylinders geltend.

Ist die Aufhängung des Magnetes derart, dass der Aufhängefaden untordirt ist, wenn der Magnet in seiner Ruhelage sich befindet, so behält der Magnet seine Ruhelage bei, wenn der Eisencylinder über ihn geschoben wird, sobald dieser keinen eigenthümlichen remanenten Magnetismus enthält. Dies war bei dem zu diesen Versuchen benutzten Cylinder sehr nahe der Fall. Aber wenn auch dieser Fall vorhanden ist, so ändert sich die Ruhelage, wenn dieselbe nicht mit der torsionsfreien Stellung des Fadens zusammenfällt, um so mehr, je grösser die Abschwächung des magnetischen Feldes ist.

Gewöhnlich aber enthalten Eisencylinder remanenten Magnetismus, und dann wird auch, wenn die ursprüngliche Ruhelage mit der torsionsfreien Stellung des Fadens zusammenfällt, dieselbe durch das Ueberschieben des Cylinders

geändert werden. Es lassen sich aber zwei um  $180^\circ$  gegeneinander abstehende Stellungen des Cylinders finden, in welchen dies nicht oder nur in geringem Maasse geschieht. Es sind dies jene Lagen, in welchen das remanente Feld des Eisenringes mit jenem der Horizontalcomponente gleiche oder eine zu dieser entgegengesetzte Richtung hat.

Beobachtet man die Schwingungen des Magnetes bei diesen beiden Stellungen des Ringes, so ergeben sich die Schwingungsdauern in den beiden Fällen sehr verschieden. Man kann aber aus denselben die Wirkung des eigenthümlichen Magnetismus des Cylinders eliminiren und so wieder die gesuchte Grösse finden.

Bei der folgenden zweiten Reihe von Versuchen wurde ein Eisencylinder von 5 cm Höhe, 11 cm innerem und 13 cm äusserem Radius verwendet. Seine Wand hat also eine Dicke von 1 cm. In den verschiedenen Höhen  $h$  ergaben sich nachstehende Werthe der Schwingungsdauern:

$h = 0$	2,5	5	7,5
$\tau_1 = 12,4$	9,7	7,1	6,0
$\tau_2 = 9,5$	8,4	6,7	5,8

Die Schwingungsdauer des Magnetes, welcher vor dieser Versuchsreihe neu magnetisirt wurde, beträgt fünf Secunden und ist nunmehr  $\theta = 0,02 MT$ . Vorausgesetzt, dass man die Wirkung des eigenthümlichen Magnetismus des Eisens auf den schwingenden Magnet wie die eines homogenen Feldes von der Intensität  $R$  rechnen darf, hat man für  $\tau_1$  und  $\tau_2$  die beiden Formeln:

$$\tau_1 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{MT' + MR + \theta}}, \quad \tau_2 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{MT' + MR + \theta}}.$$

Daraus findet man für die obigen vier Fälle:

$T' - R = 0,145$	0,251	0,486	0,688 $T$
$T + R = 0,262$	0,341	0,548	0,737 $T$

Für die Verhältnisse von  $T$  zu  $T'$  findet man nun folgende Zahlen:

$h = 0$	2,5	5,0	7,5
$\frac{T}{T'} = 4,91$	3,38	1,93	1,40



Die Schirmwirkung dieses Cylinders ist demnach eine geringere, als die des ersten.

Ein dritter Eisencylinder, welcher dieselben Radian wie der zweite, aber die doppelte Höhe hat, zeigte ebenfalls eigenthümlichen Magnetismus, welcher nicht in der Mitte des Cylinders, sondern oberhalb derselben den grössten Einfluss zeigte.

Der Magnet, welcher im freien Raume wieder eine Schwingung in fünf Secunden vollführte, hatte innerhalb und oberhalb des Eisencylinders in den verschiedenen Höhen folgende Schwingungsdauern:

$h = 0$	2,5	5	7,5	10
$\tau_1 = 17,2$	17,0	10,4	7,2	6,0
$\tau_2 = 12,8$	11,1	8,5	6,7	5,8

Für  $T' - R$  und  $T' + R$  findet man folgende Werthe:

$T' - R = 0,059$	0,068	0,216	0,472	0,688 $T$
$T' + R = 0,135$	0,187	0,332	0,548	0,737 $T$

und daraus ergeben sich für die Verhältnisse von  $T$  zu  $T'$  folgende Zahlen:

$h = 0$	2,5	5	7,5	10
$\frac{T}{T'} = 10,31$	7,84	3,65	1,96	1,40

Die Abschwächung der Horizontalcomponente ist in der Mitte dieses Cylinders doppelt so gross, als in dem zweiten Cylinder, hingegen ist sie ausserhalb der Cylinder in beiden Fällen nahezu gleich.

Wenn ein Spiegelgalvanometer so eingerichtet ist, dass der Spiegel ausserhalb der Drahtwindungen sich befindet, so kann man die Empfindlichkeit desselben durch Ueberschieben eines Eisencylinders leicht auf das Zehnfache und auch noch höher bringen. Die Höhe des Cylinders wird man am besten so wählen, dass der Magnet des Galvanometers in die Mitte des Cylinders zu stehen kommt. Die astasirende Wirkung wächst mit der Höhe des Cylinders und mit dem Verhältnisse der Wanddicke zum äusseren Durchmesser.

Wie im folgenden Abschnitte gezeigt werden wird, ist die Zahl, welche angibt, wie vielmal das magnetische Feld

innerhalb eines unendlich langen Cylinders schwächer ist, sehr nahe durch den Ausdruck:

$$n = 1 + \pi k \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)$$

gegeben.  $a$  bedeutet den äusseren,  $b$  den inneren Radius des Cylinders,  $k$  die Magnetisirungszahl des Eisens. Für gewöhnliches weiches Eisen und für solche Kräfte, wie die erdmagnetischen es sind, kann man  $\pi k = 50$  annehmen, um einen genäherten Werth für die Zahl  $n$  zu erhalten.

Für einen Cylinder von endlicher Höhe ist die Zahl  $n$  kleiner, angenähert in dem Verhältniss von  $h$  zu  $\sqrt{4a^2 + h^2}$ , wenn  $h$  die Höhe des Cylinders bedeutet.

Man kann die astasirende Wirkung namentlich eines niedrigen Cylinders noch vergrössern, wenn man ihn mit Eisenplatten wenigstens theilweise schliesst, was jedoch bei den gebräuchlichen Galvanometern nicht leicht ausführbar ist. Noch will ich bemerken, dass es nicht nothwendig ein massiver Eisencylinder sein muss, man kann auch zusammengerolltes Eisenblech oder besser noch auf eine Spule aufgewickelten weichen Eisendraht verwenden.

Die Astasirung lässt sich allerdings durch einen astasirenden Magnet bequemer erreichen, es ist aber zu bemerken, dass ein Eisencylinder das Galvanometer zugleich gegen alle äusseren magnetischen Störungen unempfindlicher macht, was bei der Astasirung durch einen Magnet nicht der Fall ist.

Ein Eisenring kann auch zur grösseren Astasirung eines astatischen Nadelpaares verwendet werden, indem man durch passende Stellung desselben die Einwirkung des Erdmagnetismus auf die stärkere der Nadeln in grösserem Maasse vermindert, als die Einwirkung auf die schwächere.

### III. Theoretische Erörterung.

Die Schirmwirkung des Eisens beruht auf der Veränderung, welche ein Eisenkörper in der Vertheilung gegebener magnetischer Kräfte hervorruft. Diese Veränderung ist im allgemeinen in verschiedenen Orten des Raumes verschieden, die gegebenen Kräfte können durch dieselbe eine Richtungsänderung, eine Verstärkung oder Schwächung er-



fahren. Die Wirkung des Eisens lässt in theoretischer Hinsicht eine zweifache Darstellung zu.

Man kann sie ableiten aus der Fernwirkung der magnetischen Massen, welche durch die magnetische Induction im Eisenkörper frei geworden sind. Ein aufrecht gestellter hohler Cylinder wird z. B. durch die horizontale Componente des Erdmagnetismus so magnetisirt, dass der gegen den magnetischen Norden gerichtete Theil seiner Wand freie nördliche, der entgegengesetzte Theil der Wand aber freie südliche magnetische Massen aufweist. In der Höhlung des Cylinders ist die Wirkung dieser Massen entgegengesetzt jener der Horizontalcomponente und infolge dessen das magnetische Feld geschwächt.

Wird ein Magnet in einen Cylinder gebracht oder über eine Eisenplatte gestellt, so werden die den Enden des Magnetes benachbarten Theile der Cylinderwand oder der Eisenplatte entgegengesetzt magnetisch und vermindern die Fernwirkung des Magnetes. Man könnte sagen, der Magnet wird durch den Cylinder oder die Platte verankert.

Wird ein Eisenkörper vor das eine Ende des Magnetes gestellt, so wirkt das magnetisirte Eisen nach aussen wie der Magnet, es verlängert gewissermassen den Magnet und vergrössert dadurch seine Fernwirkung.

Wird ein Eisenkörper durch gegebene magnetische Kräfte so magnetisirt, dass keine magnetischen Massen in ihm frei werden, so übt er auch gar keinen Einfluss auf die Vertheilung der magnetischen Kräfte aus. Dies ist der Fall, wenn ein geradliniger Leiter eines electricischen Stromes von einer Eisenröhre derart umgeben ist, dass der Leiter in die Axe der Röhre zu liegen kommt. Die Elementarmagnete ordnen sich in geschlossenen Kreisen an, und werden keine Massen frei. Die Eisenröhre verändert daher die Fernwirkung des Stromleiters in keiner Weise, weder innerhalb noch ausserhalb der Röhre. Angenähert gilt dies auch noch für einen kreisförmig gebogenen Leiter, der von einem eisernen Hohlringe umgeben ist, und zwar um so mehr, je kleiner der Radius der Röhre gegen den Radius des Kreises ist. — W. Siemens hat bei seinen electromagnetischen Versuchen

auch eine derartige Vorrichtung benutzt und gefunden, dass in einem solchen Falle das Eisen die Fernwirkung des electrischen Stromes nicht verändert.

Eine zweite Art, den Einfluss von Eisenmassen auf die Vertheilung von magnetischen Kräften darzustellen, hat Faraday eingeführt. Die Vertheilung der magnetischen Kräfte wird durch den Verlauf der magnetischen Kraftlinien und der Einfluss des Eisens durch die Veränderung bestimmt, welche dasselbe in dem Verlaufe der Kraftlinien verursacht. Damit wäre jedoch ein neuer Standpunkt nicht gewonnen, wenn man zur Ermittlung dieser Veränderung wieder die im Eisen frei gewordenen magnetischen Massen als neue Ausgangs- und Endpunkte von Kraftlinien herbeiziehen müsste. Dies ist jedoch nicht nothwendig.

Die Kraftlinien, welche von dem einen Pole eines Magnetes zu dem anderen durch einen gleichartigen, unbegrenzten Raum gehen, haben dieselbe Gestalt wie die Strömungslinien, in welchen die Wärme in einem unbegrenzten gleichartigen Leiter von einem Orte constanter höherer zu einem Orte constanter niederer Temperatur sich bewegt, oder wie die Strömungslinien, in welchen die Electricität in einem unbegrenzten gleichartigen Leiter von einer Electrode zur anderen fliesst. Die Veränderung, welche ein Eisenkörper in den Verlauf der magnetischen Kraftlinien bringt, ist nach Faraday dieselbe, welche in den Strömungslinien der Wärme oder der Electricität hervorgerufen wird, wenn man den entsprechenden Theil des Mediums mit einem viel besseren Wärme- und Electricitätsleiter ausfüllt. Die magnetischen Kraftlinien streben dem Eisenkörper zu, drängen sich gegen denselben zusammen und durchsetzen ihn in grösserer Dichte. Besitzt der Eisenkörper eine Höhlung, so weichen die Kraftlinien dieser Höhlung aus, die Mehrzahl derselben geht um diese herum, und nur wenige gehen durch dieselbe hindurch, und in dieser Ableitung der Kraft besteht jene Wirkung des Eisens, welche speciell als Schirmwirkung bezeichnet worden ist.

Wird ein hohler Cylinder in ein homogenes magnetisches Feld, z. B. jenes der Horizontalcomponente des Erdmagne-



tismus so gestellt, dass seine Axe senkrecht zur Richtung des Feldes zu stehen kommt, so neigen sich die ursprünglich aus parallelen Geraden bestehenden Kraftlinien gegen den Cylinder, condensiren sich vor demselben und gehen zum grössten Theile bogenförmig durch die Wand des Cylinders um die innere Höhlung herum, treten auf der anderen Seite wieder aus und gestalten sich endlich in grosser Entfernung wieder zu einem Systeme paralleler gerader Linien.

Um gibt man einen Magnet mit einem eisernen Cylinder, so nimmt der grösste Theil der vom Nordpole ausgehenden Kraftlinien seinen Weg zum Südpol durch die Wand des Cylinders, nur wenige treten aus der Wand in den äusseren Raum hinaus, und demgemäss erscheint die Wirkung des Magnetes in diesem Raume geschwächt. Dasselbe findet nur in geringerem Maasse statt, wenn über den Magnet eine Eisenplatte gestellt wird. Wird aber diese vor den Magnet gestellt, so verdichtet dieselbe die nach vorn ausgehenden Kraftlinien, diese treten auch auf der Vorderseite der Platte in grösserer Zahl aus, und dadurch erhält die Fernwirkung des Magnetes in dieser Richtung eine Verstärkung.

Die Kraftlinien eines geradlinigen electricischen Stromes umschliessen denselben in concentrischen Kreisen, deren Ebenen senkrecht zu der Stromrichtung stehen. Ist der Stromleiter von einer concentrischen Eisenröhre umgeben, so bringt diese in die Anordnung der Kraftlinien innerhalb, sowie ausserhalb der Röhre keine Störung. Die Fernwirkung wird durch das Eisen nicht verändert, die Anwesenheit des letzteren gibt sich nur durch die Verstärkung des Extrastromes beim Entstehen oder Verschwinden des Stromes im Leiter zu erkennen.

Man sollte erwarten, dass die Poisson'sche Theorie der magnetischen Induction und die Faraday'sche Anschauung über das magnetische Verhalten des weichen Eisens zwei wesentlich verschiedene Grundlagen für die mathematische Behandlung der betreffenden Probleme darbieten. Dies ist jedoch merkwürdigerweise nicht der Fall, ja es kann, wie W. Thomson gezeigt hat, die Faraday'sche Anschauung als eine unmittelbare Consequenz aus der Pois-

son'schen Theorie abgeleitet werden. Ich will hier in Kürze diesen Gegenstand auseinandersetzen.

Die Grundgleichung der Poisson'schen Theorie kann man so ausdrücken: Durch die Magnetisirung des Eisens wird in jedem Elemente desselben eine magnetische Molecularkraft geweckt, welche der magnetisirenden Kraft das Gleichgewicht hält. Diese Molecularkraft hat mit dem inducirten magnetischen Momente gleiche Richtung, und was ihre Grösse anbetrifft, so kann man dieselbe wenigstens innerhalb gewisser Grenzen dem inducirten Momente proportional setzen.

Bedeutet  $\mu$  das auf die Einheit des Volumens reducirte Moment,  $T$  die magnetisirende Kraft und  $k$  die Magnetisirungszahl, so ist:

$$\mu = k T.$$

Zerlegt man  $\mu$  nach den Richtungen der Coordinaten  $x, y, z$  in die Componenten  $\alpha, \beta, \gamma$  und ebenso  $T$  in die Componenten  $X, Y, Z$ , so bestehen die Gleichungen:

$$\alpha = k X, \beta = k Y, \gamma = k Z.$$

Die magnetisirende Kraft  $T$  besteht im allgemeinen aus zwei Theilen, aus der Kraft, welche von äusseren magnetischen Massen oder electrischen Strömen ausgeht, und aus jener, welche von den im Eisenkörper durch die Induction frei gewordenen magnetischen Massen herrührt. Beide Theile zusammen seien durch das Potential  $V$  bestimmt, dann ist:

$$(1) \quad \alpha = -k \frac{dV}{dx}, \quad \beta = -k \frac{dV}{dy}, \quad \gamma = -k \frac{dV}{dz}.$$

Die durch die Induction frei gewordenen magnetischen Massen können im allgemeinen theils an der Oberfläche, theils im Inneren des Eisenkörpers sich befinden. Die Raumdichte  $\varrho$  der im Inneren befindlichen freien Massen lässt sich durch:

$$(2) \quad \varrho = - \left( \frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz} \right)$$

ausdrücken. Unter der Voraussetzung, dass  $k$  eine constante Zahl ist, geben die Gleichungen (1) in Verbindung mit (2):

$$(3) \quad \varrho = k \Delta V,$$



wenn mit  $\Delta$  die Operation  $d^2/dx^2 + d^2/dy^2 + d^2/dz^2$  angedeutet wird.

Nun ist aber zugleich:

$$(4) \quad \Delta V = -4\pi\rho.$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt nunmehr:

$$(1 + 4\pi k)\rho = 0;$$

es befinden sich also im Inneren des Eisens keine freien Massen, und es genügt  $V$  der Gleichung  $\Delta V = 0$ .

Die Flächendichte  $\sigma$  der auf der Oberfläche befindlichen freien Massen ist gleichbedeutend mit jener Componente von  $\mu$ , welche in die Richtung der Normale zur Oberfläche fällt, ist also durch die Formel:

$$(5) \quad \sigma = -k \frac{dV}{dn}$$

gegeben, worin  $n$  die Richtung der aus dem Eisenkörper austretenden Normale bedeutet.

Das in den bisherigen Formeln gebrauchte Zeichen  $V$  bedeutet das magnetische Potential im Innern des Eisenkörpers. Bezeichnet man zum Unterschiede davon das Potential ausserhalb des Eisenkörpers mit  $V_1$ , so geht beim Durchgange durch die Oberfläche  $V$  in continuirlicher Weise in  $V_1$  über; für die nach der Normale genommenen Differentialquotienten von  $V$  und  $V_1$  ist dies nicht der Fall, sondern es ist:

$$(6) \quad \frac{dV_1}{dn} - \frac{dV}{dn} = -4\pi\sigma.$$

Die von W. Thomson ausgeführte Verbindung dieser Gleichung mit der Gleichung (5) bildet den wichtigen Schritt, durch welchen die Theorie der magnetischen Induction der Faraday'schen Conception entsprechend in dieselbe analytische Form gebracht wird, welche einem grossen Gebiete von Problemen gemeinsam ist, nämlich den Problemen der stationären Wärmeleitung, Diffusion und Strömung.

Die beiden Gleichungen (5) und (6) geben nämlich die folgende:

$$(7) \quad \frac{dV_1}{dn} = (1 + 4\pi k) \frac{dV}{dn}.$$

Diese Gleichung in Verbindung mit der ebenfalls für die Oberfläche gültigen:  $V = V_1$ , ferner die Gleichungen

$\Delta V = 0$  und  $\Delta V_1 = 0$ , welche für alle Punkte, in denen keine magnetischen Massen sich befinden, erfüllt sein müssen, bilden die Bedingungen, welchen die beiden Functionen  $V$  und  $V_1$  genügen müssen. Es sind dies dieselben Bedingungen, welchen die Temperaturen  $V_1$  und  $V$  in zwei Medien, deren Wärmeleitungsfähigkeiten sich wie 1 zu  $4\pi k + 1$  verhalten, genügen, wenn die Wärmebewegung im Zustande der Beharrung sich befindet.

Es mag noch der Fall betrachtet werden, dass der Eisenkörper mit einem Theile seiner Oberfläche oder auch mit der ganzen nicht an Luft, sondern an einen anderen stark magnetisirbaren Körper, z. B. Nickel, grenzt. Innerhalb dieses Körpers wird das Potential  $V_1$  ebenfalls der Gleichung  $\Delta V_1 = 0$  genügen, die magnetische Dichte im Inneren desselben wird ebenfalls Null sein. Die Dichte an der gemeinschaftlichen Oberfläche wird sich summiren aus derjenigen, welche dem Eisen, und jener, welche dem Nickel angehört. Letztere wird durch  $k_1(dV_1/dn)$  bestimmt sein, wenn  $k_1$  die Magnetisirungszahl des Nickels bedeutet. Die gesammte Oberflächen-dichte wird demnach statt durch die Formel (5) durch die Formel:

$$\sigma = -k \frac{dV}{dn} + k_1 \frac{dV_1}{dn}$$

gegeben sein, und diese wird mit der Gleichung (6) anstatt der Gleichung (7) die folgende geben:

$$(1 + 4\pi k_1) \frac{dV_1}{dn} = (1 + 4\pi k) \frac{dV}{dn}.$$

Diese Gleichung zeigt noch deutlicher, als die Gleichung (7), dass dem Factor  $1 + 4\pi k$  die Bedeutung eines Leitungsvermögens beigelegt werden kann. Der Umstand, dass dieser Factor = 1 ist, wenn es sich um die atmosphärische Luft als Medium handelt, kann also wie eine arbiträre Feststellung angesehen werden, nach welcher die den verschiedenen Körpern entsprechenden Werthe von  $1 + 4\pi k$  auf den Werth dieser Grösse für die Luft als Einheit bezogen werden.

Die Durchführung specieller Probleme ist, mag man nun die eine oder die andere Form der Gleichungen zu Grunde



legen, mit Ausnahme weniger Aufgaben, eine sehr schwierige. Solche schwierige Probleme bilden auch die in den vorhergehenden Abschnitten experimentell behandelten Fälle. Zur Erläuterung derselben leistet jedoch die Lösung der einfacheren Aufgabe, welche sich auf das Verhalten eines unendlich langen Hohlcyinders im homogenen magnetischen Felde bezieht, wesentliche Dienste. Ich will dieselbe im Folgenden nach der Thomson'schen Methode behandeln.

Ein unendlich langer, hohler Eisencylinder, dessen Axe mit der Axe  $z$  zusammenfällt, werde in ein ursprünglich homogenes magnetisches Feld gelegt. Die Richtung des Feldes sei jene der  $x$ .

Bezeichnet man das Potential im äusseren Raume mit  $V$ , das im Eisenkörper mit  $V'$  und das im inneren Hohlraume mit  $V''$ , so kann man den Bedingungen der Aufgabe durch folgende Formeln genügen:

$$(8) \quad \begin{cases} V = Ax + \frac{Bx}{r^2} = \left( Ar + \frac{B}{r} \right) \cos \varphi \\ V' = A'x + \frac{B'x}{r^2} = \left( A'r + \frac{B'}{r} \right) \cos \varphi \\ V'' = A''x + \frac{B''x}{r^2} = \left( A''r + \frac{B''}{r} \right) \cos \varphi. \end{cases}$$

Darin bedeuten  $A, A', A'', B, B', B''$  Constante;  $r$  die Entfernung eines Punktes von der Axe des Cylinders,  $\varphi$  den Winkel zwischen  $r$  und  $x$ .

Von diesen sechs Constanten bestimmt  $A$  die Intensität des magnetischen Feldes in unendlicher Distanz vom Eisencylinder, ist also als gegeben zu betrachten. Ferner ist  $B'' = 0$  zu setzen, wenn  $V''$  im inneren Hohlraume endlich bleiben soll, was nothwendig der Fall ist, wenn in demselben keine magnetischen Massen sich befinden. Der innere Raum stellt dann ein homogenes magnetisches Feld von der Intensität  $A''$  dar.

Es bleiben nur vier Constante zu bestimmen übrig. Zu dieser Bestimmung dienen die Bedingungsgleichungen, welche für die Grenzflächen des Eisenkörpers gelten. Ist  $a$  der äussere,  $b$  der innere Radius des Cylinders, sind ferner  $\lambda, \lambda', \lambda''$

die Leitungsfähigkeiten des äusseren, des vom Eisen erfüllten und des inneren Raumes, so müssen folgende vier Gleichungen erfüllt werden:

$$\text{für } r = a: V = V', \quad \lambda \frac{dV}{dr} = \lambda' \frac{dV'}{dr},$$

$$\text{für } r = b: V' = V'', \quad \lambda' \frac{dV'}{dr} = \lambda'' \frac{dV''}{dr}.$$

Setzt man die angenommenen Potentialwerthe ein, so verwandeln sich diese Gleichungen in die folgenden:

$$(9) \quad \begin{cases} A + \frac{B}{a^2} = A' + \frac{B'}{a^2}, & \lambda \left( A - \frac{B}{a^2} \right) = \lambda' \left( A' - \frac{B'}{a^2} \right), \\ A' + \frac{B'}{b^2} = A'' + \frac{B''}{b^2}, & \lambda' \left( A' - \frac{B'}{b^2} \right) = \lambda'' \left( A'' - \frac{B''}{b^2} \right). \end{cases}$$

Setzt man  $B'' = 0$ , so findet man zunächst für  $A''$  aus diesen Gleichungen folgenden Werth:

$$(10) \quad A'' = \frac{4\lambda\lambda'A}{(\lambda' + \lambda'')(\lambda' + \lambda) - (\lambda' - \lambda)(\lambda' - \lambda'') \frac{b^2}{a^2}}.$$

Ist der Hohlraum des Cylinders, sowie der äussere Raum von Luft erfüllt, so ist  $\lambda = \lambda'' = 1$  zu setzen. Für  $\lambda'$  lässt sich kein allgemein gültiger Werth angeben, da dasselbe für verschiedene Eisensorten nicht gleich ist, abgesehen davon, dass es keine constante Zahl, sondern von der Intensität der Magnetisirung abhängig ist. Wirken auf das Eisen Kräfte von der Ordnung der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus, so kann man  $\lambda'$  etwa 200mal so gross annehmen, als  $\lambda$ .

Unter dieser Annahme erhält man z. B. für  $a = 6,5$ ,  $b = 5,5$  die Grösse  $A'' = 0,0664 A$  oder  $A = 15,06 A''$ . Es ist also die Intensität des magnetischen Feldes in der Höhlung funfzehnmal kleiner als die Intensität des äusseren Feldes.

Die Formel (10) kann man, wenn  $\lambda = \lambda''$ , transformiren in:

$$(11) \quad \begin{aligned} A'' &= \frac{4\lambda\lambda'A}{4\lambda\lambda' + (\lambda' - \lambda)^2 \left( 1 - \frac{b^2}{a^2} \right)}, & \text{oder in:} \\ \frac{A}{A''} &= 1 + \frac{(\lambda' - 1)^2}{4\lambda\lambda'} \left( 1 - \frac{b^2}{a^2} \right), \end{aligned}$$



wofür man angenähert auch:

$$\frac{A}{A''} = 1 + \pi k \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)$$

setzen kann.

Setzt man in dem Ausdrücke:

$$V = \left(A + \frac{B}{r^2}\right)x$$

$V$  einem bestimmten Werthe gleich, so stellt derselbe die Gleichung einer äquipotentialen Curve in der Ebene der  $x$  und  $y$  dar. Zur Untersuchung des Verlaufes einer solchen Curve ist es am einfachsten, den Werth  $V$  durch die Abscisse des im Unendlichen liegenden Curventheiles auszudrücken. Ist diese Abscisse  $x_0$ , so ist  $V = Ax_0$ , also die Gleichung der Curve:

$$\left(A + \frac{B}{r^2}\right)x = Ax_0.$$

Diese Curve trifft die äussere Wand des Cylinders in einer Abscisse  $x_1$ , welche durch:

$$\left(A + \frac{B}{a^2}\right)x_1 = Ax_0$$

bestimmt ist. Aus den Gleichungen (9) erhält man:

$$A + \frac{B}{a^2} = \left[ \frac{\lambda' + \lambda''}{2\lambda'} + \frac{\lambda' - \lambda''}{2\lambda'} \frac{b^2}{a^2} \right] A''$$

und angenähert, wenn man  $\lambda''$  gegen  $\lambda'$  vernachlässigt:

$$A + \frac{B}{a^2} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{b^2}{a^2}\right) A''.$$

Es ist also  $A + (B/a^2)$  etwas kleiner als  $A''$ , sodass das Verhältniss von  $x_1$  zu  $x_0$  etwas grösser ist als jenes von  $A$  zu  $A''$ . Unter der Annahme  $\lambda' = 200$ ,  $a = 6,5$ ,  $b = 5,5$  findet man:

$$A + \frac{B}{a^2} = 0,057, \quad x_1 = 17,5 x_0.$$

Die Abscisse  $x_1$  entspricht nur so lange einem Durchschnittspunkte der Curve mit dem äusseren Umfange des Cylinders, als ihr Werth kleiner ist als  $a$ . Aus  $a = 17,5 x_0$  folgt der höchste Werth, den  $x_0$  haben darf, damit die entsprechende Curve den Cylinder trifft; alle zu grösseren  $x_0$  gehörigen Curven gehen um den Cylinder herum.

Der weitere Verlauf einer Curve, welche den Cylinder trifft, ist innerhalb desselben gegeben durch die Gleichung:

$$\left(A' + \frac{B'}{r^2}\right)x = Ax_0.$$

Die Curve tritt in die innere Höhlung in einem Punkte, dessen Abscisse  $x_2$  durch die Gleichung:

$$\left(A' + \frac{B'}{b^2}\right)x_2 = A''x_2 = Ax_0$$

bestimmt ist. Die Fortsetzung der Curve in der inneren Höhlung selbst ist eine gerade Linie.

Der Ausdruck:

$$V = Ax + \frac{Bx}{r^2}$$

ist ein Integral der Differentialgleichung:

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} = 0.$$

Er ist der reelle Theil der Function:

$$A(x + yi) + \frac{B}{y + xi}.$$

Der reelle Factor des imaginären Theiles dieser Function ist:

$$U = Ay - \frac{By}{r^2},$$

und dieser gibt das System der Kraftlinien, welche zu den äquipotentialen Curven  $V$  gehören. In gleicher Weise geben die zu  $V'$  und  $V''$  gehörigen Werthe  $U'$  und  $U''$  die Kraftlinien in dem vom Eisen erfüllten Raume und in der inneren Höhlung.

Ist  $y_0$  die Ordinate einer Kraftlinie im Unendlichen, also  $U = Ay_0$ , so ist die Gleichung dieser Linie:

$$Ay - \frac{By}{r^2} = Ay_0.$$

Dieselbe trifft die äussere Wand des Cylinders in einem Punkte, dessen Ordinate  $y_1$  durch:

$$\left(A - \frac{B}{a^2}\right)y_1 = Ay_0$$

bestimmt ist.

Aus den Gleichungen (9) folgt:



$$A - \frac{B}{a^2} = 2A \cdot \left[ 1 - \frac{\lambda(\lambda' + \lambda'') + (\lambda' - \lambda'') \frac{b^2}{a^2}}{(\lambda + \lambda)(\lambda' + \lambda'') - (\lambda' - \lambda)(\lambda' - \lambda'') \frac{b^2}{a^2}} \right].$$

Der Bruch neben der Einheit innerhalb der Klammer wird um so kleiner, je grösser  $\lambda'$ . Ist  $b$  nicht  $= a$ , so ist Null die Grenze, welche für  $\lambda' = \infty$  der Werth des Bruches erreicht. Es ist dann  $y_1$  halb so gross als  $y_0$ . Es treten dann doppelt soviel Kraftlinien in den Cylinder, als durch einen gleichen Raum im Unendlichen gehen.

Für  $\lambda' = 200$ ,  $\lambda = \lambda'' = 1$  und  $a = 6,5$ ,  $b = 5,5$  ist:

$$A - \frac{B}{a^2} = 1,943 A.$$

Die Fortsetzung einer Kraftlinie innerhalb des Eisens ist durch die Gleichung:

$$\left( A' - \frac{B'}{r^2} \right) y = U'$$

gegeben.  $U'$  hat für dieselbe Kraftlinie innerhalb des Eisens nicht den Werth, welchen  $U$  für diese Linie ausserhalb des Eisens besitzt. Es kann aber  $U'$  durch die Ordinate  $y_1$  bestimmt werden, mit welcher die Curve innerhalb des Eisens beginnt. Es ist:

$$\left( A' - \frac{B'}{a^2} \right) y_1 = U'.$$

oder zufolge der Gleichungen (9):

$$U' = \frac{\lambda}{\lambda'} \left( A - \frac{B}{a^2} \right) y_1$$

und mit Rücksicht auf die zwischen  $y_1$  und  $y_0$  bestehende Beziehung:

$$U' = \frac{\lambda}{\lambda'} A y_0.$$

Die Gleichung des im Eisen liegenden Theiles der Kraftlinie ist demnach:

$$\left( A' - \frac{B'}{r^2} \right) y = \frac{\lambda}{\lambda'} A y_0.$$

Diese Linie trifft die innere Wand des Cylinders in einem Punkte, dessen Ordinate  $y_2$  durch:

$$\left( A' - \frac{B'}{b^2} \right) y_2 = \frac{\lambda'' A'}{\lambda'} y_2 = \frac{\lambda}{\lambda'} A y_0$$

bestimmt ist. Es ist also:

$$y_2 = \frac{\lambda A}{\lambda'' A'} y_0.$$

Wenn  $\lambda = \lambda''$ , so ist das Verhältniss von  $y_2$  zu  $y_0$  dem von  $A$  zu  $A''$  gleich. Im Hohlraume setzt sich die Kraftlinie als zur Axe der  $x$  parallele Gerade fort. Es liegen in demselben die Kraftlinien weiter auseinander, als im Unendlichen; in demselben Maasse, in welchem  $A$  grösser ist als  $A''$ .

Damit eine Kraftlinie in den Hohlraum eintrete, muss  $y_2$  kleiner als  $b$  sein;  $y_2 = b$  gibt die obere Grenze für die den Hohlraum durchsetzenden Linien.

Mit der Bestimmung des Verhaltens eines Eisencylinders im homogenen magnetischen Felde sind zugleich die analogen Strömungsaufgaben gelöst, z. B. die Aufgabe der Electricitätsströmung in einer unbegrenzten leitenden Ebene, in welche ein zweiter ringförmiger Leiter von anderem Leitungsvermögen eingesetzt ist.

Die Electroden sind zwei parallele, in grosser Entfernung vom Cylinder befindliche gerade Linien oder auch zwei auf den entgegengesetzten Seiten eines Durchmessers des Ringes liegende, vom Ringe unendlich weit entfernte Punkte.

Das Verhältniss von  $A''$  zu  $A$  gibt das Verhältniss der Stromdichte innerhalb des Ringes zu jener im Unendlichen. Es ist nun zu bemerken, dass für  $\lambda = \lambda''$  nach der Formel (11) das Verhältniss von  $A''$  zu  $A$  sich nicht ändert, wenn man  $\lambda$  und  $\lambda'$  gegeneinander vertauscht. Die Strömung in dem vom Ringe eingeschlossenen Raume wird also in gleicher Weise vermindert, mag der Ring aus einem besseren oder aus einem schlechteren Leiter bestehen, als der übrige Theil der Ebene.

Vertauscht man  $\lambda$  und  $\lambda'$  gegeneinander, so hat dies zur Folge, dass die Constanten  $B, B'$  ihr Zeichen wechseln. Durch diese Constanten ist aber der Charakter der Niveaulinien des Potentials und der Kraftlinien oder im jetzigen Falle der Strömungslinien bestimmt. Die Gleichungen der beiden Liniensysteme sind von derselben Form und unterscheiden sich im wesentlichen nur dadurch, dass in beiden  $B$  und  $B'$  mit entgegengesetzten Zeichen enthalten sind. Aendern  $B$  und  $B'$  ihre Zeichen, so nehmen demnach die Niveaulinien den Charakter der Strömungslinien an und umgekehrt.



Die Formeln (8) und (9) liefern noch die Lösung einer zweiten Aufgabe. In der Axe des Eisencylinders liege ein unendlich langer Magnet von sehr kleinen Querdimensionen. Die Richtung seiner magnetischen Axe falle in die Axe der  $x$ , die Grösse dieses Momentes, auf die Längeneinheit des Magnets reducirt, sei  $m$ , dann ist das Potential desselben durch  $2mx/r^2$  gegeben. Sind ausser diesem Magnet keine anderen magnetischen Massen im Raume vorhanden, dann bestehen die Bedingungen  $V=0$  für  $r=\infty$  und  $V''=2mx/r^2$  für  $r=0$ . Es sind also von den sechs Constanten  $A, B, A', B', A''$  und  $B''$  gegeben, und zwar  $A=0, B''=2m$ , und die Aufgabe ist damit eine vollständig bestimmte.

Drückt man mit Hülfe der Gleichungen (9) zunächst  $B$  durch  $B'$  aus, so erhält man:

$$B = \frac{4\lambda'\lambda''B'}{(\lambda'+\lambda)(\lambda'+\lambda'') - (\lambda'-\lambda)(\lambda'-\lambda'') \frac{b^2}{a^2}}.$$

Wenn  $\lambda=\lambda''$ , so besteht zwischen  $B$  und  $B'$  dieselbe Beziehung wie zwischen  $A''$  und  $A$ .

$B$  bestimmt die Fernwirkung des angenommenen Magnetes ausserhalb des Eisencylinders. In demselben Maasse, in welchem eine äussere constante Kraft in der Höhlung des Cylinders geschwächt ist, erscheint also auch die Fernwirkung des eingeschlossenen Magnetes vermindert.

Einen Magnet von der vorausgesetzten Beschaffenheit kann man darstellen durch zwei geradlinige electrische Ströme, welche in der Ebene der  $y$ , der Axe des Cylinders parallel, in sehr kleinen Entfernungen von derselben und zwar in entgegengesetzten Richtungen fliessen. Man kann aber nach derselben Formel auch den Einfluss des Eisencylinders auf die Fernwirkung jedes der einzelnen Ströme für sich berechnen.

Geht der Strom durch einen Punkt der  $y$ -Axe, in der Entfernung  $\beta$  vom Mittelpunkte, ist die Intensität des Stromes  $J$ , so ist sein electromagnetisches Potential:

$$U = 2J \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{y-\beta}{x};$$

für kleine Werthe von  $\beta$  kann man den Näherungswerth:

$$U = 2J \arctg \frac{y}{x} - \frac{2J\beta x}{r^2},$$

oder in Polarcoordinaten:

$$U = 2J\varphi - \frac{2J\beta \cos \varphi}{r}$$

setzen.

Durch die Anwesenheit des Eisencylinders wird nur der zweite Theil von  $U$  beeinflusst, und da dieser einen sehr kleinen Werth besitzt, auch die Fernwirkung des Stromes nur wenig verändert.

Man kann die Reihenentwicklung von  $U$  auch bis zu höheren Potenzen von  $\beta$  vornehmen. Auch die folgenden Glieder der Reihe sind Integrale der Differentialgleichung für das Potential. Durch Multiplication mit den entsprechenden Potenzen von  $r$  erhält man eine zweite Reihe von particulären Integralen, mit deren Hülfe man den Grenzbedingungen genügen kann.

#### IV. Inductionsversuche.

Die Veränderungen, welche ein magnetisches Feld durch einen Eisenkörper, speciell durch einen Eisencylinder erfährt, können auch durch Inductionsversuche nachgewiesen werden. Führt man z. B. eine Drahtrolle, deren Axe parallel dem magnetischen Meridian ist, aus grösserer Distanz in das Innere eines vertical gestellten Eisencylinders, sodass die Axe der Rolle immer dieselbe Richtung beibehält, so erhält man in der Rolle einen Inductionsstrom. Er hat dieselbe Richtung wie der Strom, den man erhält, wenn man im freien Raume die Axe der Rolle aus dem Meridian um einen rechten Winkel dreht. Es entspricht also beiden Fällen eine Potentialänderung in gleichem Sinne. Der durch Drehung der Rolle erzielte Strom ist stärker, bei Anwendung des 10 cm hohen Eisencylinders z. B. im Verhältniss von 10 zu 9.

Zieht man die Drahtrolle aus dem Cylinder heraus, so erhält man einen Strom von entgegengesetzter Richtung.

Der Versuch kann auch so angeordnet werden, dass man die Rolle in ihrer Stellung belässt und den Eisencylin-



der über dieselbe schiebt und dann von derselben wieder abhebt.

Die schwachen Ströme, welche die Horizontalcomponenten in kleinen Drahtrollen inducirt, können natürlich nur mit einem sehr empfindlichen Galvanometer nachgewiesen werden. Zur Demonstration solcher Ströme wird man besser ein intensiveres magnetisches Feld verwenden. Der Electromagnet von Ruhmkorff liefert z. B. ein solches. Dasselbe ist bekanntlich auch in einer beträchtlichen Ausdehnung nahe homogen, wenn man die Pole in grosse Eisenplatten endigen lässt.

Die Schirmwirkung eines Eisencylinders kann man nun in sehr einfacher und auffallender Weise zeigen. Bringt man die Rolle aus grösserer Entfernung in das electromagnetische Feld, so erhält man einen Inductionsstrom von einer bestimmten Richtung und Intensität. Schiebt man von oben über die Rolle einen Eisencylinder, so erhält man einen Strom von entgegengesetzter Richtung und nahezu derselben Intensität, gerade so, als hätte man die Rolle aus dem Felde herausgehoben oder den magnetisirenden Strom unterbrochen.

Bei diesem Versuche werden die Kraftlinien, welche durch die Inductionsspirale parallel zur Axe derselben gehen, veranlasst, aus dem von den Windungen umspannten Raume in den Eisencylinder zu treten, wobei sie die auf den entgegengesetzten Seiten liegenden Theile der Windungen auch in entgegengesetzten Richtungen durchschneiden. Man kann einen analogen Versuch auch mit Windungen ausführen, deren Ebenen parallel zur Richtung des Feldes gestellt sind. Schiebt man durch dieselben eine Eisenplatte, so gehen die Kraftlinien in symmetrischer Weise in die Platte hinein und aus der Platte heraus. Bedeckt man die Platte auf der einen Seite mit einem gebogenen Eisenstück, so erhält man einen Strom von der einen oder der anderen Richtung, je nachdem die Windungen dem einen oder dem anderen Rande der Platte näher liegen, indem die Kraftlinien theils nach der einen, theils nach der anderen Seite hin in den gebogenen eisernen Deckel treten.

Die Schirmwirkung eines Eisencylinders lässt sich noch durch eine andere Art von Inductionsversuchen darlegen mit einem Drahte, welcher in einigen Windungen um die Wand des Cylinders herumgeführt ist, sodass von jeder Windung ein Theil in der inneren Höhlung, der andere aber ausserhalb des Cylinders liegt. Bewegt man diese Windungen längs der Peripherie des ruhenden Eisencylinders, so erhält man einen Inductionsstrom, dessen Richtung und Intensität von der anfänglichen Stellung und von der Endlage der Windungen abhängig ist. Bei einer Bewegung aus der äquatorialen in die axiale Lage geht der ausserhalb des Cylinders liegende Theil jeder Windung durch ein Feld, in welchem die Kraftlinien condensirt sind; der andere Theil der Windung aber geht durch ein Feld von sehr geringer Intensität. Da die eine Hälfte der Windungen mehr Kraftlinien schneidet, als die andere, so entsteht in denselben ein Strom, dessen Intensität durch die Differenz der geschnittenen Kraftlinien bestimmt ist.

Man erhält denselben Strom, wenn man mit den Windungen zugleich den Eisencylinder bewegt, sodass er sich um seine Axe dreht. Dies ist der Fall der Gramme'schen Maschine. Durch die Drehung des Eisencylinders um seine Axe wird die Vertheilung der Kraftlinien im Felde nicht geändert, insoweit wenigstens, als von den Störungen, welche der remanente Magnetismus des Eisens verursacht, abgesehen wird. Es zeigt dies auch ein directer Versuch. Hält man nämlich die Drahtwindungen fest und dreht den Eisenring allein, so erhält man keinen Strom oder nur einen sehr schwachen, die Veränderungen des remanenten Magnetismus begleitenden Strom.

Man erhält jedoch andere Resultate, wenn die ausgeführten Bewegungen nicht drehende um die Axe des Cylinders, sondern drehende um eine andere Axe, oder progressive sind. Damit die Windungen progressiv bewegt werden können, müssen sie natürlich eine grössere Weite erhalten. Führt man eine solche Bewegung der Windungen aus bei ruhendem Ringe, so erhält man einen Strom. Hält man die Windungen fest und gibt dem Ringe dieselbe progressive Be-



wegung, wie vorhin den Windungen, so erhält man einen Strom von derselben Intensität, aber von entgegengesetzter Richtung. Bewegt man in derselben Weise die Windungen und den Ring zusammen, so erhält man keinen Strom, obgleich in letzterem Falle die innerhalb des Ringes liegenden Theile der Windungen während der Bewegung in einem viel schwächeren magnetischen Felde sich befinden, als die Theile ausserhalb des Ringes.

Um diese Thatsache unter ganz bestimmten Bedingungen zu constatiren, habe ich noch folgenden Versuch ausgeführt.

Zwei Klemmen wurden an den Ecken einer Tischplatte befestigt und mit einem Galvanometer verbunden. In die Klemmen wurden zwei steife bogenförmig gekrümmte Kupferdrähte eingeführt und die Enden dieser Drähte durch einen geradlinigen, längs einer Latte gespannten Kupferdraht verbunden. Die Verbindungslinie der Klemmen, sowie die Latte wurden senkrecht gegen den magnetischen Meridian gestellt, sodass die bogenförmigen Drähte in zwei verticalen, dem magnetischen Meridian parallelen Ebenen zu stehen kamen. Wurde die Latte in der Richtung des magnetischen Meridians progressiv bewegt, so inducirte die verticale Componente des Erdmagnetismus in der Drahtleitung einen Strom, dessen Grösse mit dem Galvanometer gemessen wurde.

Es wurde nun mit der Latte eine Eisenröhre verbunden, der Leitungsdraht durch diese Röhre geführt und die Latte in derselben Weise bewegt, wie vorhin. Der Inductionsstrom hatte genau dieselbe Intensität, wie in dem früheren Falle.

Aus der Gleichheit der beiden Ströme folgt weiter, dass die progressive Bewegung eines geschlossenen Leiters in einem homogenen magnetischen Felde auch dann von keinem Inductionsstrom begleitet ist, wenn ein Theil des Leiters von einer Eisenröhre umgeben ist, und dies lässt sich auch durch einen analogen Versuch, wie die beiden früheren, direct nachweisen.

Die electromotorische Kraft des Stromes, welche durch die angegebene Bewegung eines Drahtes hervorgerufen wird, kann in verschiedener Weise ausgedrückt werden.

1. Durch die Anzahl der Kraftlinien, welche der Leiter

während seiner Bewegung durchschneidet. Die Richtung der electromotorischen Kraft gibt folgende Regel: Denkt man sich in dem magnetischen Felde eine Figur, sodass die Kraftlinien in ihr von den Füßen zum Kopfe gehen, mit dem Gesichte nach der Bewegungsrichtung des Leiters gewendet, so geht die electromotorische Kraft gegen die rechte Seite der Figur. Bewegen sich die Kraftlinien, und sieht die Figur nach der Richtung dieser Bewegung, so geht die electromotorische Kraft gegen die linke Seite der Figur.

2. Durch die Aenderung des Potentials der Verticalcomponente auf die gesammte Strombahn.

3. Durch die Arbeit, welche bei der Bewegung des Drahtes geleistet werden muss gegen die electromagnetische Kraft, welche die Verticalcomponente auf den von der Einheit des Stromes durchflossenen Draht ausübt.

Alle drei Regeln führen in gleich einfacher Weise zu demselben Resultate, dass die electromotorische Kraft gleich ist der Verticalcomponente, multiplicirt mit dem Rechtecke, dessen eine Seite der verschobene Draht, dessen andere Seite die Länge der Verschiebung ist.

Für den Fall des von der Eisenröhre umgebenen Drahtes liefert jedoch nur die zweite Regel ohne weiteres das richtige Resultat.

Bei der Anwendung der ersten Regel hat man die Kraftlinien eines Magnetes, also auch die des Erdmagnetismus wie physische Linien oder Fäden zu betrachten, welche mit ihrem Ausgangs- und Endpunkte fest verbunden und unzerreissbar sind. Bewegt man eine Eisenröhre durch das magnetische Feld, so treten fortwährend Kraftlinien aus dem vorderen Theile der Röhre in den hinteren Theil derselben, wobei sie den inneren Hohlraum durchsetzen. Der Leitungsdraht wird also, wenn er sammt der Röhre bewegt wird, ebensoviel Kraftlinien schneiden, als wenn er von der Eisenröhre nicht umgeben wäre.

Was endlich die dritte der angeführten Regeln anbelangt, so könnte man nach derselben erwarten, dass der mit der Eisenröhre umgebene Draht einen relativ sehr schwachen Inductionsstrom liefern werde, nachdem die vom Erdmagne-



tismus herrührende electromagnetische Kraft im Inneren der Röhre thatsächlich viel schwächer ist, als ausserhalb derselben.

Da nun die dritte Regel gleich der zweiten aus dem Principe abgeleitet ist, dass die durch den Inductionsstrom entwickelte Wärme äquivalent ist der bei der Bewegung des Leiters aufgewendeten Arbeit, so folgt, dass die zur Verschiebung der Eisenröhre und des in ihr enthaltenen Drahtes nöthige Arbeit durch die in der Höhlung wirkende electromagnetische Kraft nicht vollständig bestimmt ist, sondern dass noch andere Kräfte dabei ins Spiel kommen. Diese Kräfte rühren von der Einwirkung des Stromes auf die durch die Erdkraft magnetisirte Röhre her. Man kann die innerhalb der Röhre wirkende geringe magnetische Kraft betrachten als die Resultante zweier Kräfte, der erdmagnetischen Kraft und derjenigen, mit welcher die durch die Erde magnetisirte Röhre in ihrer Höhlung wirkt, und welche der erdmagnetischen Kraft entgegengesetzt ist. Das Entgegenwirken dieser beiden Kräfte bedingt eben die Schwächung des magnetischen Feldes innerhalb der Röhre. Fliesst nun in der Richtung der Axe der Röhre ein Strom, so kann man auch die auf diesen wirkende Kraft in die zwei Theile zerlegen, in die ungeschwächte Erdkraft und in die entgegengesetzte Kraft der Röhre. Mit einer gleich grossen Kraft wirkt aber auch der Strom auf die Röhre zurück. Wird also der Stromleiter sammt der Röhre bewegt, so tritt die Wechselwirkung zwischen Röhre und Strom ausser Spiel, und die zu leistende Arbeit ist durch die ungeschwächte electromagnetische Erdkraft bestimmt.

Aus dieser Darlegung geht nun auch hervor, dass ein Strom, welcher durch eine Eisenröhre in der Richtung der Axe fliesst, dieser Röhre eine progressive Bewegung ertheilt, welche senkrecht zur Axe der Röhre und zur magnetisirenden Kraft der Erde gerichtet ist.

Ich habe noch einige analoge Versuche mit einem eisernen Hohlprisma ausgeführt. Von zwei rechteckigen Eisenplatten von 15 cm Länge, 10 cm Breite und 1,5 cm Dicke

wurde die eine mit zwei zu ihren Langseiten parallelen eisernen Leisten versehen, sodass sie, mit diesen auf die andere Platte gelegt, ein hohles Parallelepiped bildete. Ueber die untere Platte kann ein schmaler, rechteckiger, mit Kupferdraht umwickelter Holzrahmen geschoben werden. Der eine Theil jeder Windung liegt also in dem Hohlraume des Prismas, der andere ausserhalb. Es ist dies eine Vorrichtung, welche dem Eisenringe mit den um seine Wand laufenden Windungen analog ist.

Legt man das Prisma mit der Breitseite horizontal, so dass die Langseite dem magnetischen Meridian parallel läuft, so kann man die Verticalcomponente des Erdmagnetismus zur Induction benutzen. Stellt man das Prisma vertical, mit der Breitseite senkrecht gegen den magnetischen Meridian, so kann die Horizontalcomponente verwendet werden. Aus dem Verhältniss der in beiden Fällen beobachteten Inductionsströme kann man auch erkennen, ob der etwa vorhandene remanente Magnetismus einen Einfluss auf die Erscheinungen hat oder nicht. Auch kann man, um diesen Punkt zu prüfen, die beiden das Prisma bildenden Platten in verschiedenen Arten übereinander legen.

Bringt man das Prisma etwa in die erste der oben angegebenen Lagen, hält es fest und verschiebt den Drahtrahmen, so zeigt das Galvanometer einen Strom an. Man erhält einen Strom von gleicher Intensität, aber entgegengesetzter Richtung, wenn man den Drahtrahmen festhält und den Eisenkörper in derselben Richtung, wie früher, bewegt.

Verschiebt man das Prisma zugleich mit den Drahtwindungen, so erhält man keinen Strom. Es sind dies dieselben Resultate, welche man auch mit dem Cylinder erhält, wenn man denselben nicht um seine Axe dreht, sondern progressiv verschiebt. Aus dem oben festgestellten Verhalten der Kraftlinien in jedem solchen Falle lässt sich das Ergebniss eines jeden Versuches leicht bestimmen.



# XI. Ueber die Kraftlinien eines um eine Axe symmetrischen Feldes; von J. Stefan.

(Aus dem 85. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. vom 11. Mai 1882, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Das Potential  $V$  eines Feldes, welches eine Symmetrieaxe besitzt, ist eine Function zweier Variablen. Als solche können die auf der Axe der Symmetrie gemessene Abscisse  $x$  eines Punktes und dessen Abstand von dieser Axe  $\varrho$  gewählt werden. Für alle Punkte des Feldes, in welchem sich keine zum Potential beitragenden Massen oder Quellen befinden, genügt  $V$  der Gleichung:

$$(1) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{dV}{d\varrho} = 0.$$

Die Gleichung  $V = \alpha$ , unter  $\alpha$  eine arbiträre Constante verstanden, gibt das System der Niveauflächen des Feldes oder das System der Niveaulinien in einer die Axe enthaltenden Ebene.

Eine Gleichung  $U = \beta$ , in welcher  $U$  eine Function von  $x$  und  $\varrho$  und  $\beta$  eine arbiträre Constante bedeutet, gibt ein zweites System von Rotationsflächen oder ein zweites System von Linien in einer axialen Ebene. Diese Linien sind Strom- oder Kraftlinien, sobald sie die Niveaulinien rechtwinklig schneiden. Sie thun das, wenn die Function  $U$  die Gleichung:

$$(2) \quad \frac{dU}{dx} \frac{dV}{dx} + \frac{dU}{d\varrho} \frac{dV}{d\varrho} = 0$$

zu einer identischen macht.

Die Gleichung (2) kann man durch die Annahme:

$$(3) \quad \frac{dU}{dx} = -R \frac{dV}{d\varrho}, \quad \frac{dU}{d\varrho} = R \frac{dV}{dx}$$

befriedigen.  $R$  bedeutet eine noch zu bestimmende Function von  $x$  und  $\varrho$ .  $R$  muss der Bedingung:

$$-\frac{d}{d\varrho} \left( R \frac{dV}{d\varrho} \right) = \frac{d}{dx} \left( R \frac{dV}{dx} \right)$$

genügen. Führt man die Differentiationen aus, so reducirt sich diese Bedingung mit Hülfe der Gleichung (1) auf:

$$\left( \frac{dR}{d\varrho} - \frac{R}{\varrho} \right) \frac{dV}{d\varrho} + \frac{dR}{dx} \frac{dV}{dx} = 0.$$

Diese Gleichung wird unabhängig von der speciellen Beschaffenheit der Function  $V$  durch die Annahme:

$$R = a \varrho$$

erfüllt, worin  $a$  eine beliebige Constante bedeutet. Zur Bestimmung von  $U$  hat man nunmehr die Gleichungen:

$$(4) \quad \frac{dU}{dx} = -a\varrho \frac{dV}{d\varrho}, \quad \frac{dU}{d\varrho} = a\varrho \frac{dV}{dx}.$$

Durch schickliche Wahl der Constanten  $a$  kann man der Function  $U$  eine bestimmte physikalische Bedeutung geben. Ist z. B. das Feld ein electrisches Stromfeld, und nimmt man  $a = -2\pi\lambda$ , unter  $\lambda$  das Leitungsvermögen des Mediums verstanden, so wird:

$$U = -2\pi\lambda \int \frac{dV}{dx} \varrho d\varrho.$$

Denkt man sich die Integration von 0 bis  $\varrho$  ausgeführt, so bedeutet  $U$  die Electricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt  $\pi\varrho^2$  fließt.

Für ein electrisches oder magnetisches Kraftfeld kann man  $U$  als die Anzahl der durch den Querschnitt  $\pi\varrho^2$  gehenden Kraftlinien definiren.  $\lambda$  bedeutet dann die dielectrische Constante oder die magnetische Leitungsfähigkeit des Mediums und ist  $= 1 + 4\pi k$ , wenn  $k$  die Electricisirungszahl, resp. Magnetisirungszahl des Mediums ist.

Handelt es sich nur um die Befriedigung der analytischen Bedingungen, so kann man  $a = 1$  setzen. Die Gleichungen (4) verwandeln sich dann in die gewöhnlich gebrauchten:

$$(5) \quad \frac{dU}{dx} = -\varrho \frac{dV}{d\varrho}, \quad \frac{dU}{d\varrho} = \varrho \frac{dV}{dx}.$$

Die additive Constante, welche jedem Werthe von  $U$ , der diesen Gleichungen genügt, hinzugefügt werden kann, kann man auch  $= 0$  setzen.

Die Kraftlinien kann man ebensowohl durch die Gleichung  $U = \beta$ , als auch durch eine andere ausdrücken, indem man irgend eine Function von  $U$  einer arbiträren Constanten gleich setzt. In besonderen Fällen kann es auch einfacher sein, eine Function von  $U$  zur Bestimmung der Kraftlinien zu wählen. Es bietet jedoch ihre Darstellung



durch  $U = \beta$  besondere Vortheile, welche aus der physikalischen Bedeutung von  $U$  ableitbar, in analytischer Beziehung aber in dem folgenden Satze begründet sind:

Gehören zu den Potentialfunctionen  $V_1, V_2, V_3, \dots$  der Reihe nach die Stromfunctionen  $U_1, U_2, U_3, \dots$ , so entspricht dem Potential:

$$(6) \quad V = C_1 V_1 + C_2 V_2 + C_3 V_3 + \dots$$

die Stromfunction:

$$(7) \quad U = C_1 U_1 + C_2 U_2 + C_3 U_3 + \dots$$

$C_1, C_2, C_3, \dots$  bedeuten beliebige Constante. Die Richtigkeit dieses Satzes ist ohne weiteres klar. Werden nämlich die Gleichungen (4) oder (5) durch jedes der Paare  $(U_1, V_1), (U_2, V_2), \dots$  für sich erfüllt, so werden sie es auch durch  $U$  und  $V$ .

Eine im Anfangspunkte der Coordinaten befindliche Masse  $m$  gibt ein Potential:

$$V = \frac{m}{r},$$

wenn  $r$  die Distanz eines Punktes vom Ursprung der Coordinaten bezeichnet. Die zweite der Gleichungen (5) liefert:

$$\frac{dU}{dq} = -\frac{mxq}{r^3}, \quad U = \frac{mx}{r}.$$

Führt man den Winkel  $\theta$  ein, welchen  $r$  mit  $x$  bildet, so wird:

$$U = m \cos \theta.$$

Die durch den Anfangspunkt gehenden geraden Kraftlinien sind also durch die Gleichung  $m \cos \theta = \beta$  auszudrücken.

Befinden sich auf der Axe der  $x$  in verschiedenen Punkten die Massen  $m_1, m_2, m_3, \dots$ , so ist das Potential in einem Punkte, deren Abstände von diesen Massen  $r_1, r_2, r_3, \dots$  sind, gegeben durch:

$$V = \frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_3} + \dots$$

Die zugehörige Stromfunction ist:

$$U = m_1 \cos \theta_1 + m_2 \cos \theta_2 + m_3 \cos \theta_3 + \dots,$$

wenn  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  die Winkel bedeuten, welche  $r_1, r_2, r_3, \dots$  mit der Axe der  $x$  bilden.

Für zwei gleich grosse, aber entgegengesetzt bezeichnete Massen  $m_1 = m$ ,  $m_2 = -m$  ist:

$$U = m (\cos \theta_1 - \cos \theta_2),$$

welche Gleichung bekannt ist als die Gleichung der magnetischen Curven eines aus zwei einfachen Polen bestehenden Magnetes.

Will man diese Gleichung durch eine directe Betrachtung ableiten, so hat man zunächst die Anzahl der von einer punktförmigen Masse  $m$  nach allen Seiten des Raumes ausgehenden Kraftlinien festzustellen. Sei diese Anzahl  $4\pi m$ . In einen geraden Kegel, dessen Spitze in  $m$  und dessen Erzeugende mit der Axe den Winkel  $\theta$  bildet, fallen dann  $2\pi m (1 - \cos \theta)$  Kraftlinien. Befindet sich auf der Axe eine zweite Masse  $m_1$ , und construirt man von  $m_1$  als Spitze einen zweiten Kegel mit dem Winkel  $\theta_1$ , so liegen in diesem  $2\pi m_1 (1 - \cos \theta_1)$  von der Masse  $m_1$  ausgehende Kraftlinien. Schneiden sich die beiden Kegel, so gehen durch die von dem Schnittkreise begrenzte Fläche  $2\pi m (1 - \cos \theta) + 2\pi m_1 (1 - \cos \theta_1)$  Kraftlinien. Die continuirliche Folge der Kreise, für welche die Summe denselben Werth hat, bildet eine Fläche, durch welche keine Kraftlinie hindurchgeht. Jeder Meridianschnitt dieser Fläche ist also eine resultirende Kraftlinie.

Aus dem obigen Satze kann man noch den folgenden ableiten: Enthalten ein Potential  $V$  und die zugehörige Stromfunction  $U$  eine oder mehrere Constanten, so entsprechen sich auch die nach diesen Constanten genommenen Differentiale und Integrale von  $V$  und  $U$  als Potentiale und Stromfunctionen.

Ein einfaches Beispiel zu diesem Satze bildet der Fall einer gleichförmig mit Masse belegten Strecke. Ist  $da$  ein Element dieser Strecke,  $\varepsilon$  die Masse der Längeneinheit, so ist  $\varepsilon da/r$  das Potential,  $\varepsilon \cos \theta da$  die Stromfunction dieses Elementes. Es ist aber:

$$\cos \theta = - \frac{dr}{da}.$$

Die Stromfunction der ganzen Strecke ist somit das über ihre Länge ausgedehnte Integral:



$$-\int \varepsilon \frac{dr}{da} da = \varepsilon (r_1 - r_2);$$

$r_1$  und  $r_2$  bedeuten die Abstände eines Punktes von den Enden der Strecke. Die Kraftlinien sind Hyperbeln, welche die Endpunkte der Strecke zu Brennpunkten haben.

Wenn man die Gleichungen (4) oder (5) nach  $x$  differenziert, so ändern sie sich nur insofern, dass an Stelle der Functionen  $U$  und  $V$  ihre Differentialquotienten treten. Daraus ergibt sich nun der Satz: Gehört zu einem Potential  $V$  die Stromfunction  $U$ , so gehört zum Potential  $dV/dx$  die Stromfunction  $dU/dx$ .

Dieser Satz führt zu einer sehr einfachen Bestimmung der Stromfunction in den Coordinaten  $x$  und  $\varrho$  für den Fall, dass das Potential  $U$  durch eine nach fallenden Potenzen des Radius vectors geordnete Reihe gegeben ist.

Gewöhnlich wird das Potential in einer solchen Reihe als Function der beiden Variablen  $r$  und  $\theta$  dargestellt und:

$$(8) \quad V = \frac{A_0}{r} + \frac{A_1 P_1}{r^2} + \frac{A_2 P_2}{r^3} + \dots$$

geschrieben.  $A_0, A_1, A_2, \dots$  sind willkürlich zu wählende Constante,  $P_1, P_2, P_3, \dots$  sind die Kugelfunctionen der einen Veränderlichen  $\cos \theta$ . Es ist:

$$P_1 = \cos \theta, \quad P_1 = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}, \dots$$

Die Producte aus  $P_1, P_2, P_3, \dots$  in  $r, r^2, r^3, \dots$  sind ganze Functionen von  $x$  und  $r$ . Führt man in diese:

$$r^2 = x^2 + \varrho^2$$

ein, so verwandeln sie sich in ganze Functionen von  $x$  und  $\varrho$ . Es ist:

$$r P_1 = x, \quad r^2 P_2 = x^2 - \frac{2 \cdot 1}{2^2} \varrho^2, \dots$$

und allgemein:

$$\begin{aligned} r^n P_n = & x^n - \frac{n(n-1)}{2^2} x^{n-2} \varrho^2 + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2^2 \cdot 4^2} x^{n-4} \varrho^4 \\ & - \frac{n(n-1) \dots (n-5)}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} x^{n-6} \varrho^6 + \dots \end{aligned}$$

Damit sind auch die einzelnen Glieder der Reihe (8) als Functionen von  $x$  und  $\varrho$  bestimmt. Die Berechnung der

ihnen entsprechenden Ausdrücke von  $U$  mit Hülfe der Gleichungen (5) wäre jedoch eine sehr umständliche.

Die Functionen  $P$  lassen sich aber auch durch die Differentiation von  $1/r$  nach  $x$  ableiten. Es ist allgemein:

$$\frac{P_n}{r^{n+1}} = \frac{(-1)^n}{1 \cdot 2 \dots n} \frac{d^n}{dx^n} \left( \frac{1}{r} \right).$$

Nun entspricht dem Potentiale  $1/r$  die Stromfunction  $x/r$  oder  $dr/dx$ , und sowie die Glieder der Reihe (8) durch die aufeinander folgenden Differentialquotienten von  $1/r$ , sind die entsprechenden Glieder der Stromfunction durch die aufeinander folgenden Differentialquotienten von  $dr/dx$  bestimmt. Daraus fließt nunmehr folgender Satz:

Ist das Potential durch die Formel:

$$(8) \quad V = \frac{A_0}{r} + \frac{A_1 P_1}{r^2} + \frac{A_2 P_2}{r^3} + \dots$$

gegeben, worin  $A_0, A_1, A_2, \dots$  Constante,  $P_1, P_2, \dots$  aber die Kugelfunctionen der einen Veränderlichen  $\cos \theta$  bedeuten, so ist die zugehörige Stromfunction durch:

$$(9) \quad U = A_0 \frac{dr}{dx} - \frac{A_1}{1} \frac{d^2 r}{dx^2} + \frac{A_2}{1 \cdot 2} \frac{d^3 r}{dx^3} + \dots$$

bestimmt.

Ist z. B. im Anfangspunkt der Coordinaten ein sehr kurzer Magnet, dessen magnetisches Moment  $m$  mit der Axe der  $x$  gleiche Richtung hat, so ist das Potential:

$$V = \frac{m \cos \theta}{r^2} = \frac{m x}{r^3}.$$

Die Stromfunction ist demnach:

$$U = -m \frac{d^2 r}{dx^2} = -m \frac{d}{dx} \left( \frac{x}{r} \right) = -\frac{m \varrho^2}{r^3}.$$

Die den einzelnen Gliedern der Reihe (8) entsprechenden Ausdrücke der Stromfunction lassen sich auch leicht als Functionen von  $r$  und  $\theta$  darstellen. Führt man diese Variablen ein, so verwandelt sich die Gleichung (1) in:

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dV}{dr} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{dV}{d\theta} \right) = 0.$$

Die Bedingungen der Orthogonalität der durch  $V$  und  $U$  repräsentirten Flächen oder Linien sind dann:



$$(10) \quad \frac{dU}{dr} = -\sin \theta \frac{dV}{d\theta}, \quad \frac{dU}{d\theta} = r^2 \sin \theta \frac{dV}{dr}.$$

Setzt man:  $V = \frac{A_n P_n}{r^{n+1}},$

so erhält man aus der ersten der Gleichungen (10):

$$U = \frac{A_n}{n r^n} \sin \theta \frac{dP_n}{d\theta}.$$

Aus der zweiten der Gleichungen (10) folgt:

$$U = -\frac{(n+1)A_n}{r^n} \int P_n \sin \theta d\theta,$$

und dieser Ausdruck ist mit dem vorhergehenden identisch, wenn man die angezeigte Integration von 0 bis  $\theta$  ausführt.

Mit Hilfe der durch die Gleichung:

$$P_{n+1} - P_{n-1} = \frac{2n+1}{n(n+1)} \sin \theta \frac{dP_n}{d\theta},$$

ausgedrückten Eigenschaft der Functionen  $P$  erhält man  $U$  noch in einer dritten Form:

$$U = \frac{A_n}{r^n} \cdot \frac{n+1}{2n+1} (P_{n+1} - P_{n-1}).$$

Alle diese Formen von  $U$  sind identisch mit dem entsprechenden Gliede der Reihe (9).

Die soeben abgeleiteten Werthe von  $U$  kommen auch zur Anwendung, wenn das Potential  $V$  durch eine nach steigenden Potenzen von  $r$  geordnete Reihe gegeben ist. Diese Reihe ist:

$$V = B_0 + B_1 P_1 r + B_2 P_2 r^2 + B_3 P_3 r^3 + \dots$$

$B_0, B_1, B_2 \dots$  sind willkürliche Constante. Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind ganze Functionen von  $x$  und  $r$  oder  $x$  und  $\varrho$ . Auch die Formeln (5) lassen sich leicht auf diese Functionen anwenden. Die Bestimmung von  $U$  als Function von  $x$  und  $\varrho$  gestaltet sich aber einfacher, wenn man  $V$  als eine nach steigenden Potenzen von  $\varrho$  geordnete Reihe formirt. Aus der Gleichung (1) ergibt sich diese Reihe in folgender Gestalt:

$$V = Q - \frac{\varrho^2}{2^2} \frac{d^2 Q}{dx^2} + \frac{\varrho^4}{2^2 \cdot 4^2} \frac{d^4 Q}{dx^4} - \dots$$

$Q$  ist nur von  $x$  abhängig und bedeutet das Potential für die in der Axe liegenden Punkte. Die zweite der Gleichungen (5) gibt sofort den Werth von  $U$ , und man hat nun noch folgenden Satz:

Ist das Potential durch die Reihe

$$(11) \quad V = Q - \frac{\varrho^2}{2^2} \frac{d^2 Q}{dx^2} + \frac{\varrho^4}{2^2 \cdot 4^2} \frac{d^4 Q}{dx^4} + \dots$$

gegeben, so ist die zugehörige Stromfunction durch:

$$(12) \quad U = \frac{\varrho^2}{2} \frac{dQ}{dx} - \frac{\varrho^4}{2^2 \cdot 4} \frac{d^3 Q}{dx^3} + \frac{\varrho^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6} \frac{d^5 Q}{dx^5} - \dots$$

bestimmt.

Ist z. B. das Feld ein homogenes, also:

$$V = Ax,$$

so sind die der Axe der  $x$  parallel laufenden Kraftlinien durch die Gleichung:

$$U = \frac{A\varrho^2}{2}$$

auszudrücken.

Enthält der Ausdruck des Potentials beide Formen (8) und (11), so ist auch die Stromfunction aus den entsprechenden Formen (9) und (12) zusammengesetzt. Wird z. B. in ein homogenes magnetisches Feld ein sehr kurzer Magnet gelegt, so ist das Potential:

$$U = Ax + \frac{mx}{r^3}, \text{ die Stromfunction: } U = \frac{A\varrho^2}{2} - \frac{m\varrho^2}{r^3}.$$

Wie ein solcher Magnet verhält sich auch eine in das homogene Feld gelegte und durch dasselbe magnetisirte Eisenkugel. Ist  $a$  der Radius der Kugel und  $k$  die Magnetisirungszahl des Eisens, so ist das magnetische Moment der Kugel:

$$m = - \frac{4\pi k a^3 A}{3 + 4\pi k}.$$

Die Stromfunction ausserhalb der Eisenkugel ist demnach:

$$U = \frac{A\varrho^2}{2} \left( 1 + \frac{8\pi k}{3 + 4\pi k} \cdot \frac{a^3}{r^3} \right).$$

Bezeichnet man mit  $\varrho_0$  die Ordinate einer Kraftlinie im Unendlichen, so ist:

$$U = \frac{A\varrho_0^2}{2}.$$



Die Gleichung dieser Kraftlinie kann also in der Form:

$$\varrho_0^2 = \varrho^2 \left( 1 + \frac{8\pi k}{3 + 4\pi k} \frac{a^3}{r^3} \right),$$

geschrieben werden. Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass mit abnehmendem  $r$  auch  $\varrho$  kleiner wird. Für  $r = a$  gibt  $\varrho$  die Ordinate des Punktes, in welchem die Kraftlinie in die Kugel eintritt. Diese Ordinate  $\varrho_1$  ist also bestimmt durch die Gleichung:

$$\varrho_0^2 = \varrho_1^2 \left( 1 + \frac{8\pi k}{3 + 4\pi k} \right),$$

welche Gleichung unter der Beschränkung auf solche Werthe von  $\varrho_0$ , für welche  $\varrho_1$  nicht grösser wird als  $a$ , gilt.

Da für Eisen  $4\pi k$  eine grosse Zahl ist, so hat man näherungsweise:

$$\varrho_0^2 = 3\varrho_1^2,$$

d. h. es treten nahezu dreimal soviel Kraftlinien in die Eisenkugel ein, als durch einen gleichen Querschnitt im Unendlichen gehen.

## XII. Ueber Tonschwingungen fester Körper in Gegenwart von Flüssigkeiten; von Felix Auerbach.

Die Frage, welchen Einfluss auf die Tonschwingungen eines festen Körpers eine mit demselben in Berührung befindliche Flüssigkeit ausübe, hat ein doppeltes Interesse; ein hydrodynamisches, insofern es sich um die Mittheilung der Bewegung an die Flüssigkeit und deren Rückwirkung auf die Bewegung des festen Körpers handelt, und ein akustisches, insofern die durch die Schwingungen erzeugten Töne ins Auge gefasst werden. Wenn trotzdem das Problem bisher nur von sehr wenigen Physikern behandelt worden ist, so mag das seinen Grund darin haben, dass einerseits der theoretischen Lösung Schwierigkeiten im Wege stehen, welche höchstens für die einfachsten Fälle überwunden werden können, während andererseits die experimentelle

antwortung der Frage auf der Voraussetzung beruht, dass es möglich sei, Töne von sehr verschiedener Stärke und Klangfarbe in Bezug auf ihre Tonhöhe so genau zu citiren, dass der Fehler höchstens eine oder zwei Schwingungen betrage.<sup>1)</sup>

Die Schwingungen eines einem Körper angehörigen Punktes von der Masse  $m$  im leeren Raume, oder näherungsweise in Luft sind durch die Gleichung:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \epsilon x$$

bestimmt, wo  $\epsilon$  eine nur von der Beschaffenheit des Körpers abhängige Constante ist. Gehen die Schwingungen dagegen einer tropfbaren Flüssigkeit vor sich, so tritt an die Stelle des Factors  $m$  in der Gleichung (1) ein Ausdruck von der Form  $(m + \mu)$ , wo  $\mu$  erstens von der Natur der Flüssigkeit, sodann aber auch von deren Ausdehnung und Begrenzung abhängig ist. Handelt es sich weiter um die Schwingungen des ganzen Körpers, so wird zwar die Anwendung der Gleichung:

$$(m + \mu) \frac{d^2 x}{dt^2} = - \epsilon x$$

in vielen Fällen auch noch gessattet sein; die Constante  $\mu$  wird aber dann drittens noch von der Gestalt und den Dimensionen des schwingenden festen Körpers abhängig sein; und welche Bedeutung der Grösse  $m$  dann zukommt, ist in jedem besonderen Falle zu untersuchen.

Zu den einfachsten Gestalten, welche der schwingende Körper in der Praxis annehmen kann, gehört die eines cylindrischen Gefässes. Man kann dasselbe entweder durch Streichen des Randes mit dem Bogen oder durch Anschlag mit einem weichen Körper zu transversalen Schwingungen veranlassen. Sollen aber die dabei auftretenden Töne einfach, rein und bestimmt sein, so müssen verschiedene Bedingungen erfüllt sein. Zunächst muss das Material,

1) Zu erwähnen sind von der einschlägigen Literatur, ausser der Behandlung des Verf. (Wied. Ann. 3. p. 157. 1878) diejenigen von Kolaček (Wied. Ann. 7. p. 23. 1879) und von Montigny (Bull. de l'Ac. Belg. (2) 50. 1880).



also beispielsweise das Glas an allen Stellen gleiche innere Beschaffenheit (Elasticität, Härte u. s. w.) haben, ferner muss seine Dicke, also die Wandstärke des Gefässes überall dieselbe sein. Beides ist gewöhnlich nicht genau der Fall. Namentlich kommt es sehr häufig vor, dass die Stärke eine periodische Function des Umfangsbogens ist, und dann erhält man, wie bei ungleichmässig gegossenen Glocken, je nach der Anschlagstelle zwei oder mehr, in der Tonhöhe etwas voneinander abweichende Töne. An eine genaue Bestimmung der Schwingungszahl ist dann, zumal störende Schwebungen auftreten, nicht zu denken. Endlich muss man, so sehr das die Bestimmung der Tonhöhe auch erschweren möge, die Töne so schwach wie möglich angeben. Schlägt man nämlich das Glas stark an, so hört man ausser dem Grundton, um welchen es sich bei der vorliegenden Frage in erster Linie handelt, eine grosse Reihe, zum Theil sehr hoher Obertöne, und oft sind diese Obertöne so stark, dass sie den Grundton fast oder gänzlich verdecken. Aber auch bei mässig starkem Anschlag klingen sie mehr oder weniger mit und machen, da sie von den harmonischen Tönen nicht selten etwas abweichen, die Höhenbestimmung des Grundtones schwierig. Diese Uebelstände treten in erhöhtem Maasse auf, wenn das Gefäss mit Flüssigkeit erfüllt ist, weil dann überdies die Klangfarbe an Bestimmtheit beträchtlich verliert.

Für die Bestimmung der Tonhöhe, also der Schwingungszahl, bleibt immer die Feinheit in der Beurtheilung der Gleichheit zweier Töne das wesentlichste Erforderniss. Selbst das Hilfsmittel, welches sonst die Schwebungen darbieten, nützt hier wenig oder gar nichts, weil die Obertöne, selbst wenn sie nicht hörbar sind, doch hörbare Schwebungen erzeugen. Trotzdem gelang es mir, wie Controlversuche mit der Sirene ergaben, die Schwingungszahl mit Hilfe eines Monochords mit verschiebbarem Steg bis auf eine oder zwei Schwingungen genau zu ermitteln, sodass die Beobachtungsfehler sämmtlicher hier mitzutheilenden Zahlen jedenfalls unter einem Procent liegen. Wenn schliesslich der sehr verschiedene Klang der Monochordtöne einerseits und der

Glastöne andererseits, sowie der letzteren unter einander, je nachdem das Gefäss leer oder gefüllt ist, im Anfange es oft zweifelhaft erscheinen lässt, in welche Octave des Tongebiets der gehörte Ton fällt, so wird dem durch einige Uebung, sowie durch die Vergleichung mit Tönen von mittlerer Klangfärbung und bekannter Tonhöhe leicht abgeholfen.

Auf diese Weise kann man experimentell die Schwingungszahl eines Glascyllinders bestimmen, welcher theilweise oder vollständig gefüllt ist. Diese Grösse werde mit  $n$  bezeichnet. Andererseits lässt sich dieselbe mit Benutzung der Gleichungen (1) und (2) theoretisch durch die Schwingungszahl  $n_0$  des leeren Gefässes ausdrücken. Aus diesen Gleichungen folgt nämlich:

$$(3) \quad n = n_0 \sqrt{\frac{m}{m + \mu}}.$$

Die zunächst mitzutheilenden Versuche beziehen sich auf Wasser. Damit fällt der eine der drei Einflüsse, welche  $\mu$  bestimmen, fort. Ferner wird vorläufig angenommen, dass das Wasser das Gefäss vollständig erfülle; der Genauigkeit halber sei hinzugefügt, dass hierbei stets der Rand, wie man zu sagen pflegt, glatt abgeschnitten wurde. Die Dimensionen der Flüssigkeit, welche  $\mu$  ebenfalls mitbestimmen, kommen dann nur insofern in Betracht, als sie durch diejenigen des Gefässes gegeben sind. Sind endlich auch die Dimensionen der Gefässe dieselben, d. h. haben sämtliche Gefässe gleiche Weite und Höhe, sodass sie sich nur durch die Stärke unterscheiden, so ist  $\mu$  eine Constante. Denkt man sich nämlich die Schwingungen des Cylinders in diejenigen seiner erzeugenden Geraden zerlegt und diese wiederum in die ihrer Punkte, so sieht man ein, dass man die Glasstärke  $d$  in Rechnung zu ziehen hat, indem man sie mit  $m$ , der Masse jedes schwingenden Punktes proportional setzt; dass also die Constante  $\mu$  durch sie nicht beeinflusst wird. Hiernach wird, wenn  $m:d = \mu:\mu'$ , also  $\mu d/m = \mu'$  gesetzt wird:

$$(4) \quad n = n_0 \sqrt{\frac{d}{d + \mu'}}.$$



Die Glasdicke  $d$  mit Genauigkeit zu messen, ist, weil sie von Stelle zu Stelle immer etwas variirt, sehr schwierig; es muss an möglichst zahlreichen Stellen gemessen werden, und viele derselben sind dem Dickenmesser schwer zugänglich. Die Gleichung (4) ist daher zur Berechnung von  $n$  wenig geeignet. Sie lässt sich aber durch eine kleine Umformung hierzu geeignet machen.

Bei gleich hohen und weiten cylindrischen Gläsern ist nämlich die Schwingungszahl  $n_0$  nur von der Glasstärke abhängig und dieser direct proportional. Es ist dies theils längst bekannt, theils wurde es für eine grosse Anzahl der hier benutzten Gläser, soweit eben  $d$  sich messen liess, constatirt. Die Abweichungen von der Proportionalität betrugen im Durchschnitt nur 2—5 Procent; sie erklären sich theils durch die Ungenauigkeit der Dickenmessung, theils durch den Einfluss der schwankenden inneren Beschaffenheit des Glases auf die Tonhöhe. Dieser darf aber hier vernachlässigt werden, da der grösste Theil des so entstehenden Fehlers dadurch compensirt wird, dass derselbe Einfluss auch auf den Werth von  $\mu$  keine Berücksichtigung finden kann und findet.

An die Stelle der Gleichung (5) tritt somit, wenn  $d\mu'/n_0 = C$  gesetzt wird, die neue:

$$(6) \quad n = \sqrt{\frac{n_0^2}{n_0 + C}}.$$

Auf diesen einfachsten Fall beziehen sich die Tabellen 1 und 2, und zwar die erste auf eine Gruppe von Gläsern, welche im Folgenden stets mit Gr. I bezeichnet ist, und deren gemeinschaftliche Höhe  $h$  und Weite  $w$  resp. 168 und 116 mm betrug. Es sind das, da die Gläser nicht genau gleich hoch und weit waren, nur Mittelwerthe; die Abweichungen liegen aber unter einem Procent. Aehnlich bezieht sich die Tabelle 2 auf die mit Gr. II bezeichneten Gläser, für welche  $h = 104$ ,  $w = 80$  ist. Die erste Reihe enthält die Nummer des Glases, die zweite die ungefähre mittlere Glasstärke, die dritte und vierte die beobachteten Werthe von  $n_0$  und  $n$ , die fünfte den nach Gleichung (6) berechneten Werth von  $n$ , zu welchem Zwecke zunächst mit Benutzung je eines

bestimmten Glases (Gr. I, Nr. 3, Gr. II, Nr. 5) der Werth von  $C$  aus der umgekehrten Gleichung:

$$(7) \quad C = n_0 \cdot \frac{n_0^3 - n^2}{n^2}$$

berechnet wurde. Die sechste Reihe enthält die Fehler der beobachteten Werthe in Procenten, die letzte den Quotienten  $n_0:n$ , von welchem sogleich die Rede sein wird.

Tabelle 1.

Gruppe I.  $C$  (aus 3 berechnet) = 670.

Glas- Nummer	$d$ (mm)	$n_0$	$n$	$n$ (berech.)	Fehler in Proc.	$n_0:n = G$
1	3,3	335	191	193	-1	1,75
1a	4,0	381	228	229	-0	1,67
2	4,0	393	242	239	+1	1,62
2a	4,8 ?	430	272	269	+1	1,58
2b	4,7	482	310	313	-1	1,55
3	4,7	518	342	342	(0)	1,51
3a	5,4	539	359	360	-0	1,50
3b	5,1	546	369	366	+1	1,48
4	5,0	586	399	400	-0	1,47
4a	5,9	623	429	432	-1	1,45
4b	7,7	804	592	593	-0	1,36

Tabelle 2.

Gruppe II.  $C$  (aus 5 berechnet) = 1117.

1	1,6	453	240	243	-1	1,89
2	1,7	466	258	253	+2	1,80
3	1,75	473	263	259	+2	1,80
4	1,75	491	272	271	+0	1,80
5	1,85	500	278	278	(0)	1,79
6	2,0	529	298	300	-1	1,77
7	2,0	534	302	304	-1	1,76
8	2,05	561	326	324	+1	1,72
9	2,1 ?	634	381	382	-0	1,66
10	4,0 ?	925	634	623	+2	1,64

Diese Tabellen zeigen zunächst, was übrigens selbstverständlich ist, dass in allen Fällen eine Tonerniedrigung stattfindet. Dieselbe ist ferner in sehr befriedigender Uebereinstimmung mit der von der Theorie geforderten; in Gr. I betragen die Fehler höchstens 1 Proc., in Gr. II höchstens 2 Proc. und dürfen auf die Ungleichmässigkeit des Glases geschoben werden. Ferner zeigt sich, in Uebereinstimmung mit der Gleichung:



$$(8) \quad \frac{n_0}{n} = G = \sqrt{\frac{n_0 + C}{n_0}},$$

dass  $G$  abnimmt, wenn  $n_0$  wächst. Nennt man  $G$  die geometrische Tonerniedrigung, so erhält man mithin den Satz:

1) Die geometrische Tonerniedrigung, welche eine Flüssigkeit bei einem cylindrischen Glase hervorruft, welches sie vollständig erfüllt, ist desto kleiner, je höher der Ton des leeren Glases ist.<sup>1)</sup>

Mehr lässt sich in Bezug auf die geometrische Tonerniedrigung nicht sagen. Es ist daher zweckmässig, zur Darstellung der Versuchsergebnisse neben  $G$  noch eine andere Grösse, die arithmetische Tonerniedrigung  $A$  einzuführen, welche durch die Gleichung  $A = (n_0 - n)/n_0$  definiert ist. Berechnet man aus den in Tabelle 1 und 2 dargestellten Versuchsergebnissen diese Grösse, so findet man, wie Tabelle 3 zeigt, dass das Produkt  $A\sqrt{n_0}$  nahezu constant ist, die Fehler betragen nur 1—2 Procent im Durchschnitt.

Tabelle 3.

Gruppe I.				Gruppe II.			
Nr.	$A$	$A\sqrt{n_0}$	Fehler Proc.	Nr.	$A$	$A\sqrt{n_0}$	Fehler Proc.
1	0,429	7,85	+2	1	0,470	9,98	+1
1 <sub>a</sub>	0,401	7,68	-0	2	0,447	9,65	-2
2	0,385	7,62	-1	3	0,445	9,69	-2
2 <sub>a</sub>	0,367	7,61	-1	4	0,445	9,83	-1
2 <sub>b</sub>	0,354	7,81	+2	5	0,444	9,35	+1
3	0,339	7,73	+1	6	0,436	10,03	+1
3 <sub>a</sub>	0,335	7,77	+1	7	0,434	10,03	+1
3 <sub>b</sub>	0,324	7,57	-2	8	0,419	9,92	+0
4	0,319	7,71	+2	9	0,399	10,04	+1
4 <sub>a</sub>	0,311	7,75	+1	10	0,315	9,60	-3
4 <sub>b</sub>	0,264	7,48	-3				
Mittel		7,69	1,5	Mittel		9,89	1,3

Es ist zu untersuchen, ob und inwieweit dieses Ergebniss durch die Theorie gerechtfertigt wird. Zwischen der arithmetischen und der geometrischen Tonerniedrigung besteht die Relation:

$$(9) \quad A = 1 - \frac{1}{G}.$$

1) Man vergl. Montigny, l. c.

Man erhält also aus Gl. (8):

$$(10) \quad A\sqrt{n_0} = \sqrt{n_0} \left(1 - \sqrt{\frac{n_0}{n_0 + C}}\right).$$

Diese Grösse ist also nicht constant, sondern von  $n_0$  abhängig; setzt man aber den Differentialquotienten der rechten Seite gleich Null, so findet man, dass sie für:

$$n_0 = \frac{C}{2}(\sqrt{5} - 1) = 0,618 C$$

ein Maximum hat. Da nun dieser Werth von  $n_0$  mitten in die Werthe hineinfällt, welche es für Gläser, denen die betreffende Constante  $C$  entspricht, anzunehmen pflegt, und welche es in der That für die Gläser der beiden obigen Gruppen besitzt, und da das Product  $A\sqrt{n_0}$  zu beiden Seiten dieses Maximums nur sehr langsam abnimmt, so findet sich, dass mit einer gewissen Annäherung für mittlere Werthe von  $n_0$  in der That  $A\sqrt{n_0}$  constant ist. Für einige runde Werthe von  $n_0$ , sowie für den Maximalwerth, sind in der Tabelle 4 die theoretischen Werthe von  $A\sqrt{n_0}$  angegeben. Hiernach kann man den Satz 1) durch den bestimmteren, aber auch beschränkter gültigen Satz ergänzen:

2) Die arithmetische Tonerniedrigung, welche eine Flüssigkeit in einem cylindrischen Glase von mittlerer Tonhöhe hervorruft, ist der Wurzel aus der Schwingungszahl des leeren Glases nahezu umgekehrt proportional.

Tabelle 4.

Gruppe I.			Gruppe II.		
$n_0$	$A\sqrt{n_0}$ berechnet	Abweich. vom Max.	$n_0$	$A\sqrt{n_0}$ berechnet	Abweich. vom Max.
50	5,19	2,58	100	7,13	2,91
100	6,40	1,37	200	8,68	1,36
200	7,36	0,41	400	9,70	0,34
300	7,70	0,07	453	9,82	0,22
335	7,74	<b>0,03</b>	500	9,91	<b>0,13</b>
400	7,76	<b>0,01</b>	600	10,02	<b>0,02</b>
414	7,77	—	700	10,04	—
500	7,73	<b>0,04</b>	800	10,02	<b>0,02</b>
600	7,64	<b>0,13</b>	900	9,99	<b>0,05</b>
700	7,53	<b>0,24</b>	1000	9,86	0,18
800	7,41	<b>0,36</b>	1600	9,28	0,76
1000	7,14	0,63	2500	8,45	1,59
2000	5,96	1,80			



Die Abweichungen vom Maximum sind in den bezeichneten Grenzen so geringfügig, dass sie in der Tabelle 3 durch die Fehler, welche die Structurverschiedenheit des Glases erzeugt, und selbst durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler in den meisten Fällen verdeckt werden; nur für die den höchsten Ton gebenden Gläser sind die beobachteten Werthe von  $A\sqrt{n_0}$  in den beiden Gruppen, wie es die Theorie erfordert, merklich kleiner als die übrigen.

Von den speciellen Annahmen, welche bisher gemacht wurden, soll nun eine fallen gelassen werden. Die Gläser sollen verschiedene Weite besitzen. Wenn es von vornherein möglich war, den Einfluss der Glasstärke anzugeben, so ist das hier nicht der Fall. Es ist sogar dieser Einfluss hier als ein doppelter in Betracht zu ziehen, weil mit der Weite des Glases auch die Dicke der Flüssigkeitsschicht variirt; ja es ist dieser letztere Einfluss vermuthlich der überwiegende. Statt der Weite der Gläser möge daher deren Hälfte  $q$  eingeführt und diese Grösse als die Dicke der mit dem schwingenden festen Körper in Berührung befindlichen Flüssigkeitsschicht bezeichnet werden. Gleichzeitig mit  $q$  variirte bei den mir zur Verfügung stehenden Gläsern, ausser  $n_0$ , auch die Höhe  $h$ . Von  $n_0$  darf die Constante  $C$  nicht abhängig sein, wohl aber ist eine Abhängigkeit von  $h$  möglich. In der Tabelle 5 sind daher die aus Gl. (7) berechneten Werthe von  $C$  mit den Werthen von  $q$  und  $h$  für eine Anzahl Gruppen von cylindrischen Gläsern zusammengestellt. Die Zahl in Klammern neben der Gruppennummer bedeutet die Anzahl der nur durch die Werthe der Glasstärke  $d$  und der Tonhöhe  $n_0$  sich unterscheidenden, in ihr enthaltenen und zur Berechnung von  $C$  benutzten Gläser. Die Anordnung der Gruppen ist nach dem Werthe von  $q$ .

Tabelle 5.

Gruppe	$h$	$q$	$C$	Gruppe	$h$	$q$	$C$
IV (1)	27	75	595	II (10)	104	40	1117
V (1)	306	75	630	VI (1)	509	37,5	1222
I (11)	168	58	670	VII (1)	294	23,5	1284
III (2)	461	53	818	X (4)	72	19,5	2113
IX (4)	170	43	1398	VIII (2)	177	17	3128
XI (3)	117	40	910				

Eine Abhängigkeit der Grösse  $C$  von der Höhe  $h$  ist hier nicht erkennbar. Dass es nicht beträchtlich sein kann, folgt daraus, dass die beiden Gläser IV und V, welche sich nur durch die Höhe und durch diese in ganz colossaler Weise unterscheiden (das Glas IV ist elfmal so hoch wie die flache Schale V), nur sehr wenig verschiedene Werthe von  $C$  besitzen, und dass etwas Aehnliches bei den Gläsern der Gruppen II und VI stattfindet. Daraus ergibt sich der Satz:

3) Die Tonerniedrigung, welche eine Flüssigkeit in einem cylindrischen Glase, das sie vollständig erfüllt, hervorruft, ist von der Höhe des Glases nicht merklich abhängig.

Dagegen ist der Einfluss von  $q$  auf  $C$  nicht zu verkennen. Mit einer einzigen Ausnahme wächst  $C$  bei abnehmendem  $q$ . Die Ausnahme bezieht sich auf die Gläsergruppe IX, bestehend aus vier Bechergläsern, denen ein unverhältnissmässig hoher Werth von  $C$  entspricht. Diese Gläser verhalten sich also so, als ob sie beträchtlich enger wären, als sie sind. Woher dieses Verhalten rühre, habe ich nicht zu ermitteln vermocht. Sieht man von dieser Gruppe ab, so kann man den Satz aufstellen:

4) Die geometrische Tonerniedrigung, welche eine Flüssigkeit in verschieden weiten cylindrischen Gläsern hervorruft, ist desto grösser, je enger das Glas ist.

Um diese Beziehung bestimmter ausdrücken zu können, thut man wiederum gut, die arithmetische Tonerniedrigung einzuführen. Diese Grösse, mit  $\sqrt{n_0}$  multiplicirt, ist nach dem Obigen für die Gläser einer Gruppe nahezu constant, variirt aber, wie die folgende Tabelle 6 zeigt, von Gruppe zu Gruppe. Bildet man aber das Product  $A\sqrt{n_0}q$ , so erhält man, wie die nächste Spalte der Tabelle zeigt, eine nur wenig und gesetzlos variirende Grösse; die in der letzten Spalte angegebenen Abweichungen vom Mittel betragen durchschnittlich nur etwa 3 Proc. und würden noch weniger betragen, wenn die schon besprochene Gruppe IX unberücksichtigt bliebe. Man kann also den Satz aussprechen:



5) Die arithmetische Tonerniedrigung, welche eine Flüssigkeit in Glaszylindern verschiedener Weite hervorruft, ist annähernd umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Weite.

Tabelle 6.

Gruppe	$q$	$A\sqrt{n_0}$	$A\sqrt{n_0 q}$	Abw. vom Mittel
IV	75	7,02	60,8	-2 Proc.
V	75	7,37	63,8	+2 "
I	58	7,69	58,6	-6 "
III	53	8,57	62,4	0 "
IX	43	10,09	66,2	+6 "
XI	40	9,09	57,5	-8 "
II	40	9,89	62,6	+0 "
VI	37,5	10,35	63,4	+2 "
VII	23,5	13,32	64,6	+3 "
X	19,5	14,62	64,5	+3 "
VIII	17	15,15	62,5	+0 "
			Mittel 62,4	2,9 Proc.

Indess ist zu beachten, dass dieser Satz mit geringerer Genauigkeit gültig ist, als der entsprechende Satz 2).

Man kann die Formel:

$$(11) \quad A \sim \frac{1}{\sqrt{n_0 q}},$$

welche hiernach näherungsweise gültig ist, einfacher und anschaulicher schreiben. Wenn es schon von vornherein zu vermuthen ist, dass die Tonerniedrigung, welche die berührende Flüssigkeitsschicht ausübt, desto grösser sein werde, je enger begrenzt diese Schicht ist, so ist es doch gleichzeitig einleuchtend, dass es hierbei sich nicht um die Dicke in Metern ausgedrückt handelt, sondern, dass es auf die Anzahl Wellenlängen ankommt, welche die von dem Glase auf die Flüssigkeit übertragene Schwingung zurückzulegen hat, bis sie auf Hindernisse, also auf eine feste Wand oder, wie in dem hier betrachteten Falle, auf eine entgegenkommende Schwingungsbewegung stösst. Man hat also  $q$  in Wellenlängen des Tones, dessen Schwingungszahl  $n_0$  ist, auszudrücken. Thut man dies, nennt die Wellenlänge  $\lambda_0$ , setzt  $q:\lambda_0 = q'$  und beachtet, dass für eine bestimmte Flüssigkeit und Temperatur  $n_0$  mit  $\lambda_0$  umgekehrt proportional ist, so

fällt in der That  $n_0$  sowie  $\lambda_0$  gänzlich fort, und man erhält die Formel:

$$(12) \quad A \sim \frac{1}{\sqrt{q}},$$

in Worten:

6) Die arithmetische Tonerniedrigung, welche eine Flüssigkeit in einem Glaszylinder von mittlerer Tonhöhe, den sie völlig anfüllt, hervorruft, ist näherungsweise nur abhängig von der Anzahl der Wellenlängen, welche der Ton des leeren Glases von der Wand bis zur Axe zurückzulegen hat, und zwar ist sie mit der Quadratwurzel aus dieser Anzahl umgekehrt proportional.

Die Grösse  $q$  wurde bisher stets mit der Weite des Glases proportional, nämlich gleich der Hälfte dieser angenommen. Man kann indess  $q$  variiren, ohne die Weite  $D$  zu ändern, indem man in ein und dasselbe Glas verschieden weite cylindrische feste Körper concentrisch einsetzt. Da mir indess völlig geeignetes Material hierzu nicht zur Verfügung stand, kann ich vorläufig nur einige Vorversuche mittheilen. Dieselben, in Tabelle 7 zusammengestellt, zeigen,

Tabelle 7.

Gruppe I. Nr. 3b ( $q = 58$ )			Gruppe I. Nr. 1 ( $q = 58$ )		
$q$	$G$	$C$	$q$	$G$	$C$
58	1,48	670	58	1,75	670
32	1,52	714	38	1,79	729
27	1,56	781	37	1,80	740
23	1,66	940	36	1,81	764
21	1,73	1025	26	1,86	825
11	1,99	1615	24	1,88	854
			15	2,11	1152
			13	2,20	1292

Gruppe II. Nr. 2 ( $q = 40$ )		
$q$	$G$	$C$
40	1,80	1117
15	2,13	1668
6	2,58	2672



dass hier der Satz 6) nicht gültig ist, indem  $C$  und damit auch  $G$  zwar zunehmen, wenn  $q$  abnimmt, aber lange nicht in so starkem Maasse, namentlich im Anfange nicht, so lange der innere Cylinder beträchtlich kleiner als der äussere ist.

Auch die Höhe der Flüssigkeitssäule  $h'$  kann man variiren, ohne die Höhe des Gefässes  $h$  zu ändern, indem man ein und dasselbe Glas bis zu verschiedenen Niveaus mit Wasser anfüllt. Dass man in diesem Falle alle Werthe von  $G$  und  $C$  erhält, welche zwischen 1, resp. 0 und den für das vollständig gefüllte Glas gültigen liegen, ist von vornherein klar. Der Versuch aber kann allein darüber entscheiden, wie mit wachsendem  $h'$   $G$  und  $C$  wachsen, weil es bei der Complication der geometrischen Verhältnisse, von denen  $C$ , oder  $\mu$  in der Gl. (2) hier abhängt, unmöglich ist, über deren Verhalten eine theoretische Grundlage zu gewinnen. Für zwei Gläser sind in der Tabelle 8 die empirisch gefundenen, verschiedenen Werthen von  $h'$  entsprechenden Werthe von  $n'$  und die daraus berechneten Werthe von  $G'$  und  $C'$  zusammengestellt.

Tabelle 8.

Gruppe II. Nr. 3				Kleines Becherglas ( $h = 66$ , $q = 18$ )			
$h'$	$n'$	$G'$	$C'$	$h'$	$n'$	$G'$	$C'$
0	476	—	—	0	1060	—	—
20	470	1,013	12	10	1055	1,005	11
40	451	1,056	54	20	1029	1,03	64
60	403	1,180	189	30	918	1,15	349
80	331	1,439	513	40	789	1,34	859
100	263	1,810	1117	50	658	1,61	1685
(= $h$ )	(= $n$ )	(= $G$ )	(= $C$ )	60	563	1,88	2682
				66	521	2,03	3310
				(= $h$ )	(= $n$ )	(= $G$ )	(= $C$ )

Wie man sieht, wächst  $G'$ , also auch  $C'$ , mit  $h'$ ; aber diese Zunahme ist keineswegs eine gleichmässige; sie ist vielmehr anfangs eine ausserordentlich geringfügige und wird später eine ganz rapide. Man erkennt das noch deutlicher, wenn man nach der Formel:

$$G^g = G', \quad \text{also:} \quad g = \frac{\log G'}{\log G}$$

ausrechnet, welchen Bruchtheil der gesammten Tonerniedrigung die Wassersäule von der Höhe  $h'$  erzeugt. Diese Bruchtheile sind in der folgenden Tabelle 9 unter Beifügung der analogen Bruchtheile  $c = C/C$  angegeben.

Tabelle 9.

Gruppe II. Nr. 3				Kleines Becherglas				Grosses Glas			
$\frac{h'}{h}$	$g$	beob. $c$	$c$ ber.	$\frac{h'}{h}$	$g$	$c$ beob.	$c$ ber.	$\frac{h'}{h}$	$g$	$c$ beob.	$c$ ber.
0,20	0,02	0,01	0,01	0,15	0,01	0,003	0,003	0,11	0,01	0,002	0,001
0,40	0,09	0,05	0,06	0,30	0,04	0,02	0,03	0,22	0,03	0,02	0,01
0,60	0,28	0,17	0,21	0,46	0,20	0,10	0,09	0,33	0,08	0,05	0,04
0,80	0,61	0,47	0,51	0,61	0,41	0,26	0,22	0,44	0,16	0,10	0,09
1,00	1,00	1,00	1,00	0,76	0,73	0,51	0,43	0,56	0,24	0,14	0,17
				0,91	0,89	0,81	0,74	0,67	0,40	0,31	0,30
				1,00	1,00	1,00	1,00	0,78	0,64	0,55	0,47
								0,89	0,81	0,74	0,71
								1,00	1,00	1,00	1,00

Wie man sieht, ist  $g$  stets viel kleiner als  $h'/h$ , und erreicht erst am Schluss, bei vollständiger Anfüllung des Glases mit Wasser dessen Werth. Dasselbe gilt von den Werthen von  $c$  in noch stärkerem Maasse. Um die Hälfte der Tonerniedrigung bei völlig gefülltem Glase zu erhalten, muss man die Gläser bis zu  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  der Höhe anfüllen; damit aber  $c$  die Hälfte seines Werthes bei vollem Glase annehme, muss es bis zu  $\frac{4}{5}$  der Höhe gefüllt sein. In einem halb-vollen Glase andererseits beträgt die Tonerniedrigung nur etwa den fünften Theil derjenigen bei vollem Glase, und die Constante  $c$  ist in diesem Falle etwa achtmal so klein. Das gilt, wie die grosse Uebereinstimmung der drei obigen Tabellen lehrt, für cylindrische Gläser jeder Grösse und Gestalt. Es kann daher der Grund dieses Verhaltens nur in den wirklichen Bewegungsvorgängen gesucht werden. Zunächst ist von der Thatsache auszugehen, dass bei theilweise gefüllten Gläsern überhaupt ein Ton, ein einziger, reiner Ton zu Stande kommt. Es kann dieser Ton nur das Resultat eines Ausgleichs sein, welcher zwischen den unter ganz verschiedenen Bedingungen vor sich gehenden Schwingungen des trockenen und des benetzten Theiles des festen Körpers stattfindet. Wäre die lebendige Kraft dieser Schwin-



gungen dieselbe, so hätte man in der Gl. (2) statt  $m + \mu$  einfach zu schreiben  $(m + (h'/h)\mu)$ , d. h. es müsste sich  $C:C$  oder  $c:1$  verhalten wie  $h':h$ . Diese Voraussetzung ist aber nicht erfüllt. Die lebendige Kraft variirt vom Boden nach dem Rande des Glases in einer durch die Schwingungsform bestimmten Weise. Wenn es sich um einfache Töne, d. h. um Töne ohne Obertöne handelte, so wäre die Sinusfunction zu Grunde zu legen. Wie indess am Eingange bemerkt wurde, haben diese Töne viele hohe Obertöne, und man wird daher nicht erheblich fehlgehen, wenn man als Schwingungscurve, wie bei gestrichenen Saiten, eine gerade Linie annimmt. Die lebendigen Kräfte verhalten sich dann in den Höhen  $h'$  und  $h$  wie  $h'^2$  zu  $h^2$ , und es ist daher:

$$c = C : C = h'^3 : h^3,$$

Nach dieser Proportion sind die den beobachteten Werthen von  $c$  in Tabelle 9 gegenüberstehenden berechnet worden. Die Uebereinstimmung ist keine exacte, aber den Umständen gemäss genügende. Berechnet man die  $c$  auch noch nach dem Sinusgesetz, so findet man viel abweichendere Zahlen, zwischen denen und den obigen die beobachteten Werthe liegen. Die Schwingungscurve hat also eine Gestalt zwischen der der geraden und der Sinuslinie, liegt der ersteren jedoch beträchtlich näher.

Alle bisher mitgetheilten Versuche beziehen sich auf destillirtes Wasser. Für einige andere Flüssigkeiten ist in Tabelle 10 eine Reihe ausgewählter Versuche mitgetheilt, welche sich der besseren Vergleichbarkeit halber alle auf dasselbe Glas beziehen. Nur für die Untersuchung des Quecksilbers musste, da in dem betreffenden Glase keine bestimmbarbaren Töne entstanden, zu anderen Gläsern gegriffen werden. Zwei derselben sind hier, um die Unterschiede zu zeigen, aufgeführt. Ausser dem spec. Gewichte  $S$  enthält die Tabelle noch die Werthe der geometrischen Tonerniedrigung  $G$ , sowie der specifischen Tonerniedrigung  $S$ , d. h. des Quotienten der Werthe von  $G$  für die betreffende Flüssigkeit und für Wasser. Letztere Grösse ist zweimal verzeichnet, einmal nach der Beobachtung, das andere mal auf Grund folgender Betrachtung berechnet. Die Grösse  $\mu$  in den Gl. (2)

(3), also auch  $C$  in Gl. (8) hängt nunmehr, ausser von geometrischen Verhältnissen des Glases und der Flüssigkeit, auch noch von der Natur der letzteren ab, und zwar wesentlich von ihrer Dichtigkeit  $s$  und Compressibilität  $p$ . Wird stets dasselbe Glas (ein Becherglas) benutzt und dieses vollständig mit Flüssigkeit angefüllt, so ist hiernach  $C$  eine Function von  $s$  und  $p$ , also  $C = f(s, p)$ . Es möge Hypothese gemacht werden, dass das seinem Betrage nach wesentlichste Glied dieser Function das Glied  $C_0 s$  sei,  $C_0$  der Werth von  $C$  für Wasser; dass also zwischen  $C$  und  $s$  in erster Annäherung Proportionalität bestehe. Man leitet dann aus Gl. (8):

$$S = \sqrt{\frac{n_0 + C_0 s}{n_0 + C_0}}$$

Nach dieser Gleichung sind die Werthe von  $S$  in der Tabelle berechnet.

Tabelle 10.

Flüssigkeit	$s$	$G$	$S$ beob.	$S$ ber.	Abw. in Proc.
Wasser . . . . .	0,729	1,653	0,889	0,897	+0,9
Alkohol, absolut . . . .	0,803	1,705	0,917	0,928	+1,2
„ verdünnt . . . . .	0,856	1,763	0,948	0,946	+0,2
Wasser . . . . .	1,000	1,860	1,000	1,000	—
Salzlösung, verdünnt . . .	1,073	1,914	1,029	1,024	+0,5
Calciumlösung a) . . . .	1,118	1,936	1,041	1,039	+0,2
Fervitriol . . . . .	1,163	1,949	1,049	1,055	+0,6
Calciumlösung b) . . . .	1,195	1,984	1,066	1,066	0
Salzlösung, concentr. . . .	1,200	1,990	1,070	1,067	+0,3
Salzlösung . . . . .	1,232	2,005	1,078	1,078	0
Calciumlösung c) . . . .	1,233	2,029	1,091	1,079	+1,1
Cerin . . . . .	1,242	2,041	1,097	1,081	+1,5
Calciumlösung d) . . . .	1,309	2,049	1,102	1,100	+0,2
„ „ e) . . . . .	1,364	2,092	1,126	1,117	+0,9
Ecksilber, erstes Glas . .	13,6	4,82	3,03	2,79	+8,6
„ „ zweites „ . . . .	„	(Wasser 1,59) 5,97	3,14	3,04	+3,3
		(Wasser 1,90)			

Man darf sagen, dass durch diese Versuchsergebnisse gemachte Hypothese gerechtfertigt wird, und man erhält Satz:



7) Die spezifische Tonerniedrigung einer Flüssigkeit ist in erster Annäherung nur von ihrer Dichtigkeit abhängig und desto grösser, je grösser diese ist, ohne jedoch so rasch wie sie zu wachsen.

Indessen zeigen einige der obigen Zahlen doch Differenzen, welche zweifellos über die möglichen Beobachtungsfehler hinausgehen. Namentlich gilt das von Aether und Alkohol einerseits und für Glycerin und Quecksilber andererseits; für jene ist die beobachtete Tonerniedrigung kleiner, für diese grösser als die berechnete. Es liegt nahe, als Ursache hiervon die verschiedene Compressibilität der Flüssigkeiten anzusehen. In der That ist dieselbe nach Grassi<sup>1)</sup> für Aether und Alkohol beträchtlich grösser, für Quecksilber beträchtlich kleiner als für Wasser. Glycerin ist, soweit mir bekannt, auf seine Compressibilität noch nicht untersucht; man darf aus diesen Versuchen, da die innere Reibung auf die Dauer der Schwingungen kaum von Einfluss sein dürfte, schliessen, dass die Compressibilität des Glycerins eine geringere ist. Jedenfalls erhält man den schon von Montigny angeführten, aber nicht hinreichend gestützten Satz:

8) Die spezifische Tonerniedrigung der Flüssigkeiten ist in zweiter Annäherung auch von ihrer Compressibilität abhängig, und zwar ist sie desto grösser, je kleiner diese ist.

Die spezifische Tonerniedrigung verhält sich hiernach, was bemerkenswerth ist, ganz analog wie eine andre Constante der Flüssigkeiten, nämlich wie ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit für den Schall. Für eine Reihe von Flüssigkeiten, welche Wertheim<sup>2)</sup> in dieser Richtung untersucht hat, und mit denen ich meine Flüssigkeiten grossentheils in Uebereinstimmung wählte, schwankt die Schallgeschwindigkeit  $F$  zwischen den Grenzen 1150 und 1980 m; der Quotient  $F:s$  dagegen nur zwischen den Grenzen 1310 und 1540, also erheblich weniger. So bilden denn auch die verschie-

1) Grassi, Ann. Chim. Phys. (3) 31. p. 437. 1850.

2) Wertheim, ibid. (3) 23. p. 434. 1848. Pogg. Ann. 77. p. 427. 544. 1849.

denen Flüssigkeiten dieselbe Reihenfolge, ob man sie nach der Dichte, oder nach der Schallgeschwindigkeit oder nach der Tonerniedrigung ordnet.

Die Analogie zwischen den beiden in Rede stehenden Grössen geht aber noch weiter. Sie erstreckt sich auch auf die Thatsache, dass es eine spezifische Schallgeschwindigkeit oder eine spezifische Tonerniedrigung der Flüssigkeiten ohne weiteres gar nicht gibt. Es kommt vielmehr ganz darauf an, welche Ausdehnung, und welche Begrenzung die Flüssigkeit hat. Nach Wertheim's bekannten Versuchen ist die Schallgeschwindigkeit in flüssigen Säulen viel kleiner als in ausgedehnter flüssiger Masse. In ähnlicher Weise ist die spezifische Tonerniedrigung der Flüssigkeiten nach Formel (13) desto weniger von eins (d. h. von der des Wassers) verschieden, je kleiner  $C_0$  und je grösser  $n_0$  ist, also je weiter das Glas, und je höher sein Ton ist. Gross sind indess die Differenzen, welche man so für  $S$  aus verschiedenen Gläsern berechnet, erhält, für die meisten Flüssigkeiten nicht. Für Alkohol erhält man z. B.:

aus Gruppe	I	Nr. 1	$S = 0,934$
"	"	I " 4b	0,955
"	"	II " 1	0,926
"	"	II " 10	0,944

Wesentliche Unterschiede zwischen den in Vergleich gezogenen Fällen sind freilich erstens, dass die Fortpflanzung der Schwingungen hier quer gegen die Flüssigkeitssäule erfolgt, und zweitens, dass diese hier einerseits, nämlich oben, nicht von fester Wandung, sondern von Luft begrenzt ist. Indess kann hierauf nicht näher eingegangen werden. Nur ein Punkt verdient noch besprochen zu werden.

Auch in einem und demselben Glase muss die spezifische Tonerniedrigung eine verschiedene sein, je nachdem das Glas theilweise oder gänzlich mit Flüssigkeit erfüllt ist; und man kann sie für eine beliebige Höhe  $h$  der Flüssigkeitssäule nach Formel (13) berechnen, wenn man für  $C$  die entsprechenden Werthe von  $C'$  aus Tabelle 8 einsetzt. Für das in dieser Tabelle enthaltene kleine Becherglas wurden auf diese Weise die theoretisch erforderten Werthe von



$S$  für Quecksilber und für das Glas Gr. II Nr. 3 für Alkohol berechnet und mit den beobachteten Werthen zusammengestellt.

Tabelle 11.

Quecksilber.

$h'$	$n'$	$G'$	$S$ beob.	$S$ ber.	Abweich. in Proc.
0	1060	—	—	—	—
10	917	1,156	1,15	1,06	+ 8
20	685	1,547	1,50	1,31	+15
30	428	2,48	2,21	2,04	+ 8
40	311	3,41	2,54	2,59	- 2
50	233	4,55	2,89	2,95	- 2
60	184	5,76	3,06	3,16	- 3
66	161	6,58	3,24	3,25	- 0

Alkohol.

$h'$	$n'$	$G'$	$S$ beob.	$S$ ber.	Abweich. in Proc.
0	476	—	—	—	—
20	473	1,006	0,994	0,998	-0,4
40	460	1,035	0,981	0,990	-0,3
60	412	1,155	0,978	0,972	+0,6
80	350	1,360	0,946	0,946	0
100	284	1,678	0,926	0,929	-0,3

Für Alkohol ist die Uebereinstimmung eine sehr gute. Für Quecksilber betragen hingegen die Fehler bis zu 15 Procent. Sieht man hiervon zunächst ab, so findet man, dass bei Quecksilber schon sehr geringe Flüssigkeitssäulen eine beträchtliche Tonerniedrigung erzeugen. Berechnet man aus hier, wie in Tabelle 9 für Wasser geschehen, die Bruchtheile  $g$  der ganzen Tonerniedrigung, welche verschiedenen hohen Säulen erzeugen, so ergibt sich:

Tabelle 12.

$\frac{h'}{h}$	$\frac{g}{h}$ (Wasser)	$\frac{g}{h}$ (Quecksilber)	$\frac{h'}{h}$	$\frac{g}{h}$ (Wasser)	$\frac{g}{h}$ (Quecksilber)
0,15	0,01	0,08	0,76	0,73	0,81
0,30	0,04	0,23	0,91	0,89	0,92
0,46	0,20	0,48	1,00	1,00	1,00
0,61	0,41	0,66			

Während also die halbe Tonerniedrigung bei Wasser erst bei  $\frac{2}{3}$  Füllung eintritt, tritt sie bei Quecksilber schon ein, ehe das Glas noch halbgefüllt ist, und die stärkste Tonerniedrigung fällt demgemäss hier in eine viel frühere Periode.

der Füllung als beim Wasser. Alles das folgt nothwendig aus der theoretischen Formel (13). Ueber die erwähnten Differenzen dagegen, welche in Tabelle 11 zwischen den beobachteten und berechneten Tonerniedrigungen bestehen — für kleine Flüssigkeitssäulen sind erstere zu gross, für grosse zu klein — kann man sich verschiedene Vorstellungen machen. Am wahrscheinlichsten ist es, dass auch hier der Einfluss der Höhen, d. h. der Breite der den Schall fortpflanzenden Flüssigkeitsschicht sich geltend macht; die Beobachtungen reichen indess nicht hin, um ein Eingehen auf diese Vermuthung angezeigt erscheinen zu lassen.

Breslau, 6. Sept. 1882.

### XIII. *Eine kleine Veränderung am Pyknometer; von Eilhard Wiedemann.*

Da in neuerer Zeit mehr und mehr spec. Gewichtsbestimmungen fester Körper, um Beziehungen zwischen denselben und der chemischen Constitution aufzufinden, ausgeführt werden, so dürfte die im Folgenden mitgetheilte Verbesserung des Pyknometers nicht ohne Interesse sein. Mittelst derselben gelingt es, bei Anwendung von Pulvern ebenso genaue Resultate zu erzielen, wie bei der von grösseren Körpern.

Bekanntlich wägt man bei der ersteren Methode zunächst ein Pyknometer leer, dann mit Wasser, dann mit der betreffenden Substanz und endlich mit Wasser und Substanz gefüllt. Sind die Gewichte in diesen Fällen  $P$ ,  $H$ ,  $p$  und  $\pi$ , so ist das spec. Gewicht der Substanz:

$$s = \frac{p - P}{[H + (p - P)] - \pi}.$$

Zwischen den einzelnen Körnchen ist nun aber stets Luft eingeschlossen, und erst durch starkes Auskochen gelingt es, dieselbe zu entfernen, und selbst dann nicht immer. Auf Körper, die beim Erwärmen sich zersetzen oder schmelzen etc., ist diese Methode daher in der bisherigen Form nicht anwendbar oder gibt doch höchst ungenaue Resultate. Auch bei Körpern, die leicht in Wasser schweben oder auf der



Oberfläche bleiben, wie fein vertheiltes Bariumsulfat, erhält man ungenaue Resultate, indem diese Körper nach dem Kochen nicht wieder zu Boden sinken und beim Einsetzen des Stöpsels zum Theil mit dem überschüssigen Wasser herausgedrängt werden.

Ich habe mich nun zum Füllen des Pyknometers einer von mir schon früher angegebenen Methode<sup>1)</sup> bedient, bei welcher der störende Einfluss der Luft vollständig ausgeschlossen ist. *A* ist das Pyknometer, in das der eingeschliffene Stöpsel *a* passt; derselbe ist von einem Glasrohr durchsetzt, das bei *b* etwas umgebogen ist und bei *c* in den inneren Theil eines Schlifves endigt, dessen äusserer Theil sich an dem aus engen Glasröhren bestehenden Stück *dg* befindet. *f* und *e* sind Hähne, *h* ein kleiner Trichter und *g* der innere Theil eines Schlifves, dessen äusserer Theil mit einer guten Quecksilberluftpumpe, wie sie sich jetzt wohl in jedem Laboratorium finden sollte, verbunden ist.

Man wägt nun zunächst das Pyknometer mit dem ganz schwach eingefetteten Stöpsel *a* für sich, letzteren hängt man dabei am besten an der Biegung *b* mittelst eines Drahtes auf; dann verbindet man es mit dem Theile *dg*, schliesst *e*, dessen Hohlraum vorher mit einem Tropfen Wasser gefüllt ist, öffnet *f* und evacuirt bis zur Luftleere; dann lässt man aus *h* das vorher gut ausgekochte Wasser einfließen, löst das Pyknometer bei *c* los, wischt das Fett daselbst ab und wägt. Dann trocknet man es aus, bringt das Pulver hinein und wiederholt dasselbe Verfahren. Die Röhre ist bei *b* umgebogen, um das Pulver beim Einlassen der Flüssigkeit nicht zu sehr aufzurühren. Wählt man das Pyknometer *A* klein, pumpt zunächst bis zum Hahne *f* alle mit der Pumpe communicirenden Räume vollkommen aus, so genügt schon ein drei-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 561. 1882.

bis viermaliges Spiel der Pumpe, um den Raum in *A* luftleer zu machen. Bei der dazu nöthigen Zeit verlieren aber selbst wasserhaltige Salze, deren Dämpfe eine nicht gar zu grosse Spannkraft haben, wie z. B. die Doppelsulfate von Zink und Magnesium mit Kalium und Ammonium nur eine so geringe Menge ihres Krystallwassers, dass sich auch für sie hinlänglich genaue Resultate ergeben.

Im Folgenden sind als Belege für die Genauigkeit der Methode zwei Reihen von Messungen an Glaspulver und gefälltem Bariumsulfat mitgetheilt. Dieselben sind von Hrn. Lehrer R. Schulze mit grosser Sorgfalt ausgeführt worden. Zu jeder einzelnen Messung war eine Zeit von etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden nöthig,

## I. Glaspulver.

<i>P</i>	<i>II</i>	<i>p</i>	$\pi$	Temp.	<i>s</i>
9,2554	19,4095	14,3788	22,4468	15,7°	2,4559
9,2554	19,4095	10,5368	20,1689	16,4°	2,4547
9,2554	19,4095	13,608	21,9894	15,1°	2,4553
9,2554	19,4095	13,271	21,7895	16,4°	2,4551

## II. Bariumsulfat.

<i>P</i>	<i>II</i>	<i>p</i>	$\pi$	Temp.	<i>s</i>
9,2554	19,4095	10,5962	20,445	14,9°	4,3958
9,2554	19,4095	11,7652	21,3484	14,9°	4,3962
9,2554	19,4095	14,333	23,3323	14,5°	4,3969
9,2554	19,4095	13,0445	22,3368	14,5°	4,3967

Die spec. Gewichte weichen um nicht ganz eine Einheit in der dritten Decimale voneinander ab, was als höchst befriedigendes Resultat angesehen werden kann.

Hat man eine grössere Anzahl von spec. Gewichtsbestimmungen auszuführen, so würde es sich empfehlen, mehrere Pyknometer anzuwenden, die an verschiedene mit der Luftpumpe verbundene Arme sich ansetzen und gleichzeitig ausgepumpt werden. Dadurch würde eine ziemlich beträchtliche Zeitersparniss eintreten.

Leipzig, im October 1882.



**XIV. Bemerkung zu der Abhandlung von Hrn. Glan  
über die Dichtigkeit des Lichtäthers;  
von Eilhard Wiedemann.**

Nach Hrn. W. Thomson<sup>1)</sup> ist die Masse  $M$  eines englischen Cubikfusses Lichtäther grösser als  $83g/V^2n^2$  Pfund englisch, wenn  $g$  die Gravitationsconstante,  $V$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und  $n$  das Verhältniss der grössten Geschwindigkeit eines schwingenden Aethertheilchens zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes bedeutet. Nach Thomson kann  $n$  nur klein sein. Setzt man  $n = 1/50$ , so ist dies nach ihm sicher ein zu grosser Werth, und berechnet man damit  $M$ , so findet man nach W. Thomson  $1/(1560 \times 10^7)$  Pfund und hieraus ergibt sich eine untere Grenze für die Aetherdichtigkeit.

Hr. Glan entwickelt ferner, dass wenn  $\delta$  die grösste Dilatation ist, die der Lichtäther erfahren kann, ohne zu zerreißen, zwischen  $\delta$  und  $n$  folgende Relation besteht:

$$\delta = \sqrt{1 + n^2} - 1.$$

Statt des Lichtäthers betrachtet er beliebige feste oder flüssige Körper, für die er nachzuweisen sucht, dass sie erst bei grösseren Dilatationen zerreißen als der Lichtäther. Aus Bestimmungen an gewöhnlichen Körpern erhält man demnach einen zu grossen Werth von  $n$ . Nach F. Neumann ist  $\delta$  für Glas  $1/1443$ , also  $n = 1/27$ , d. h. doppelt so gross als W. Thomson angenommen hat. Das Gewicht eines Cubikfusses Aether ist dann ca. viermal so gross als Thomson angibt. Für Wasser sucht Hr. Glan<sup>2)</sup> aus Messungen von Buys-Ballot<sup>3)</sup> über das Gewicht, welches zum Abreißen einer Platte von einer sie benetzenden Flüssigkeit erforderlich ist, ein Maass für  $\delta$  zu finden, und setzt  $\delta = 1/(37 \times 10^6)$ . Bekanntlich tritt hierbei aber die Kraft, welche die einzelnen Theilchen zusammenhält, nur in höchst

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4). 9. p. 36. 1854.

2) Glan, Wied. Ann. 7. p. 655. 1879.

3) Buys-Ballot, Pogg. Ann. 71. p. 177. 1847.

indirecter Weise ein, da man bei diesen Versuchen die Capillaritätsconstante  $\alpha$  misst. Der aus diesen letzteren Betrachtungen von Hrn. Glan berechnete Werth für die Aetherdichte hat daher auch nicht die ihm beigelegte Bedeutung.

Dagegen können eher Versuche von Berthelot<sup>1)</sup> zu einer solchen Betrachtung verwendet werden. Derselbeschloss in ein dickwandiges ziemlich enges Rohr soviel Flüssigkeit ein, dass es von letzterer fast vollständig erfüllt war, und erwärmte so lange, z. B. bis 28°, bis die Flüssigkeit den ganzen inneren Raum des Rohres füllte. Liess er dann die Flüssigkeit abkühlen, so zog sie sich nicht allmählich, sondern plötzlich bei 18° unter lebhaftem Geräusch zusammen, besonders wenn er die Röhre schwach erschütterte. Demnach vermag das Wasser bei 18 und 28° dasselbe Volumen einzunehmen, zwischen 20 und 30° ändert sich aber das Volumen des Wassers um etwa  $\frac{25}{10000}$ , die linearen Dimensionen desselben ungefähr um  $\frac{83}{100\ 000}$  oder rund um  $\frac{1}{1000}$ . Eine solche Verlängerung kann demnach nach den Versuchen von Berthelot der Abstand zweier Molecüle im Minimum erfahren, ohne dass die Continuität des Wassers unterbrochen wird. Für Wasser ist  $\delta$  demnach im Maximum  $\frac{1}{1000}$ , also weit grösser als der von Hrn. Glan abgeleitete Werth, und stimmt nahezu mit dem für feste Körper gefundenen überein. Für  $n$  folgt hieraus ebenfalls etwa  $\frac{1}{23}$ .

## XV. Ueber die wahre Cohäsion der Flüssigkeiten; von Eilhard Wiedemann.

Bekanntlich ist es bisher nicht gelungen, die wahre Cohäsion der Flüssigkeiten zu bestimmen, d. h. die Kraft zu ermitteln, welche nöthig ist, um zwei in der Oberflächeneinheit aneinander grenzende Flüssigkeitsschichten voneinander zu trennen. Die Messungen der Capillaritätsconstante geben eine äusserst complicirte Function dieser Kraft, multiplicirt

1) Berthelot, Ann. d. chim. et phys. (3) 30. p. 232. 1850.



mit einer Länge, die von der Ordnung des Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist. Man sollte daher auch den Namen Cohäsion für die Constanten, welche die Capillaritätsphänomene bestimmen, beseitigen und ihn durch den Namen Capillaritätsconstante ersetzen, indem dadurch vielfach vorgekommene Irrthümer vermieden werden würden.

Aus den in der vorhergehenden Notiz besprochenen Versuchen von Berthelot lässt sich wenigstens etwas über die wahre Cohäsion eruiren.

Nehmen wir an, dass die Dilatabilität des Wassers ebenso gross ist wie seine Compressibilität, und setzen wir den Compressibilitätscoefficienten  $= 0,000\,045$ , so entspricht einer Volumenvergrösserung um  $0,00250$ , wie sie Berthelot an Wasser, ohne ein Zerreißen der Flüssigkeit beobachtete, eine Spannung auf der Flächeneinheit von etwa 55 Atmosphären. Dieser Werth liefert eine untere Grenze für die Kraft, mit welcher die Flüssigkeitsschichten auf der Flächeneinheit aneinander oder an der benetzten Gefässwand festgehalten werden.

Genauere Messungen auf dem von Berthelot eingeschlagenen Wege, werden hierüber bestimmtere Auskunft geben.

## XVI. Ueber die Verdichtung von Flüssigkeiten an festen Körpern; von Eilhard Wiedemann.

Wilhelmy<sup>1)</sup> hatte aus Versuchen über die Capillarität gefolgert, dass auf Glasoberflächen, die in Wasser eintauchen, letzteres in grosser Menge condensirt sei. Spätere Versuche von Röntgen<sup>2)</sup>, Schleiermacher<sup>3)</sup> und Volkmann<sup>4)</sup>, die das specifische Gewicht desselben Körpers einmal in ganzen Stücken und dann in feinvertheiltem Zustande, wobei die Oberfläche eine weit grössere ist, ermittelten, ergaben aber, dass das Gewicht der verdichteten Schicht ein äusserst ge-

1) Wilhelmy, Pogg. Ann. 119. p. 117. 1863; 122. p. 1. 1864.

2) Röntgen, Wied. Ann. 3. p. 321. 1878.

3) Schleiermacher, Wied. Ann. 8. p. 52. 1879.

4) Volkmann, Wied. Ann. 11. p. 182. 1880.

ringes, nicht bestimmbares ist. Das letztere Resultat steht auch in vollkommener Uebereinstimmung mit dem, was uns die neueren Untersuchungen von Van der Waals<sup>1)</sup> über die Grösse der Molecularkräfte gelehrt haben, wie ich im Folgenden zu zeigen beabsichtige.

Die Verdichtung der Flüssigkeit auf der Wand rührt daher, dass die von der Wand ausgehenden und mit der Entfernung von derselben schnell abnehmenden Kräfte die Flüssigkeit innerhalb einer Schicht, deren Dicke  $a$  gleich der Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist, comprimiren. Wir können uns die betreffende Schicht in einzelne dünnere von der Dicke  $dx$  zerlegt denken, innerhalb deren die Molecularkraft  $x$  als constant angesehen werden kann. Nehmen wir ferner an, dass der Compressibilitätscoefficient  $\alpha$  vom Druck unabhängig sei, ist  $s$  das specifische Gewicht der Flüssigkeit, so ist auf der Flächeneinheit eine Menge:

$$d = \int_0^a x s dx \quad \text{verdichtet.}$$

Setzen wir die von der Wand auf die Flüssigkeit ausgeübte Kraft  $x$  gleich dem Zug  $K$ , den eine Flüssigkeit infolge der Molecularkräfte auf ihre oberflächlichen Theile ausübt, so nehmen wir jedenfalls eine Kraft von derselben Grössenordnung an, wie diejenige, die zwischen Flüssigkeit und Wand an der Berührungsfläche wirkt. Ersetzen wir aber in dem obigen Ausdruck  $x$  durch  $K$ , so erhalten wir einen viel zu grossen Werth für die verdichtete Menge  $d$ , da ja  $x$  sehr schnell mit der Entfernung von der Wand abnimmt. Es wird also:

$$d < K a s a.$$

Für Wasser ist  $K = 10000$  Atmosphären,  $\alpha = \text{ca. } 5 \times 10^{-5}$  und nach Quincke<sup>2)</sup>  $a = 0,000\,000\,5$  cm, sodass:

$$d < 10000 \times 0,00005 \cdot 0,000\,000\,5 \text{ g} = 25 \times 10^{-8} \text{ g}.$$

Es ist demnach schon  $K a s a$ , also erst recht  $d$  eine vollkommen unmessbare Grösse.

Die Werthe Volkmann's<sup>3)</sup> für die Dicke der Grenz-

1) J. D. van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von F. Roth.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 137. p. 402. 1869.

3) Volkmann, Wied. Ann. 11. p. 117. 1880.



schicht, bei deren Annahme die Gesetze für die Steighöhen von Flüssigkeiten in Capillarröhren und an festen ebenen Wänden gültig sind, lassen sich zu diesen Betrachtungen deshalb nicht verwenden, weil nicht wirklich die reelle Existenz einer so dicken Grenzschicht von anderer Beschaffenheit als der freien Flüssigkeit erwiesen ist.

## XVII. *Das Leukoskop und einige mit demselben gemachte Beobachtungen; von Arthur König.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 6 u. 7.)

Vor einigen Jahren ist von Hrn. Geheimrath Helmholtz ein Apparat construirt und von ihm mit dem Namen „Leukoskop“ belegt worden, der zur genaueren Erforschung des Farbenperceptionsvermögens bestimmt ist, und dessen Verwendbarkeit zu einer Vergleichung der Zusammensetzung des von verschiedenen Lichtquellen ausgesandten Lichtes keinem Zweifel unterliegt.

Da bisher ausser in einer wenig verbreiteten Promotionsschrift<sup>1)</sup> und in einer nur für einen engeren Kreis bestimmten und auf geringes Beobachtungsmaterial begründeten kurzen Publication<sup>2)</sup> keine Beschreibung jenes Apparates gegeben ist, so erlaube ich mir, nachstehend im Auftrage des Hrn. Helmholtz jenes Versäumniss nachzuholen und im Anschluss daran die Folgerungen, welche sich aus den bisherigen mit dem Leukoskop gemachten Beobachtungen ergeben, sowie die einer vollständigen Lösung der hierbei in Betracht kommenden physiologisch-optischen Fragen sich entgegenstellenden Schwierigkeiten darzulegen.

### § 1. Beschreibung des Leukoskopes.

In Fig. 6 ist ein von oben gesehener horizontaler Durchschnitt durch das Leukoskop in halber natürlicher Grösse gegeben.

1) Diro Kitao, Zur Farbenlehre. Inaug.-Diss. Göttingen 1878. Beibl. 4. p. 51.

2) A. König u. H. Helmholtz, Verhandl. der physikal. Ges. in Berlin. 1882. Nr. 2.

Der hintere, d. h. dem leuchtenden Objecte zugewendete Theil besteht aus einer in der Röhre *B* drehbaren Hülse *A*, in welcher sich an dem äussersten Ende eine Linse  $L_1$ , deren Brennpunkt in die weiter unten zu erwähnende rechteckige Oeffnung *R* fällt, und weiter nach Innen ein Foucault'sches Polarisationsprisma *F* befindet. Die Lage der Polarisationssebene dieses Prismas kann durch einen an der Hülse *A* angebrachten Index  $J_1$ , der sich auf einer mit der Röhre *B* fest verbundenen Kreisscheibe  $K_1$  dreht, abgelesen werden. Die Röhre *B* enthält zwei genau gleich grosse Kalkspathrhomboëder  $S_1$  und  $S_2$ , welche so gerichtet sind, dass die optischen Hauptschnitte von beiden horizontal, die Rhomboëder selbst aber zu der zwischen ihnen befindlichen rechteckigen Oeffnung *R* symmetrisch liegen.

Die rechteckige Oeffnung *R* hat in verticaler, also zur Ebene der Zeichnung senkrechter Richtung eine Seitenlänge von 4,5 mm, während sie sich in horizontaler Richtung von fast vollständigem Schluss bis auf 3 mm erweitern lässt.<sup>1)</sup> An die Röhre *B* ist eine Hülse *C* angesetzt, welche in die Röhre *D* eingeschoben werden kann. Die Hülse *C* enthält die Linse  $L_2$ , deren Brennpunkt ebenfalls in die Oeffnung *R* fällt. Es lassen sich an *C* die Fassungen mehrerer rechtsdrehenden Quarzplatten  $Q_1$   $Q_2$  u. s. w. anschrauben; die Dicken derselben sind in einer gewichtssatzähnlichen Abstufung gewählt, sodass durch Zusammenfügen jede beliebige, bis zu 30 mm gehende Quarzschicht hergestellt werden kann. Die Ausfüllung des kleinen, der dünnsten dieser Quarzplatten entsprechenden Intervalles geschieht dann durch den zwischen *D* und *E* eingeschalteten Compensator, der aus den beiden linksdrehenden Quarzkeilen  $P_1$  und  $P_2$  und der rechtsdrehenden planparallelen Quarzplatte  $P_3$  besteht. Der Quarzkeil  $P_1$  kann durch eine Schraube horizontal verschoben werden, und eine auf der oberen Seite des Leukoskopes angebrachte Theilung

1) Die genauere Beschreibung dieser Einrichtung wird demnächst in der „Zeitschrift für Instrumentenkunde“ gegeben, wo auch noch andere, nur den ausführenden Mechaniker interessirende Einzelheiten Erwähnung finden werden.



zeigt dann den Nullpunkt an, wenn die gemeinsame Dicke von  $P_1$  und  $P_2$  gleich derjenigen von  $P_3$  ist. Bei jeder anderen Stellung gibt die Scala die positive oder negative Differenz an zwischen der Dicke von  $P_3$  einerseits und der zur Geltung kommenden gemeinsamen Dicke von  $P_1$  und  $P_2$  andererseits.

An ihrem vorderen Ende trägt die Röhre  $E$  die getheilte Kreisscheibe  $K_2$ , auf welcher ein Index  $J_2$  spielt, der an einer Hülse  $H$  befestigt ist, die in ihrem Inneren das Nicol'sche Prisma  $N$  enthält, dessen Richtung der Polarisationsebene hiermit bestimmt werden kann. Endlich enthält die Hülse  $H$  noch ein aus den Linsen  $L_3$  und  $L_4$  bestehendes Fernrohr, dessen Ocular  $L_4$  so einzustellen ist, dass in der Sehweite des Beobachters ein Bild der Oeffnung  $R$  entsteht.

## § 2. Theorie des Leukoskopes.

Denken wir das Objectiv des Leukoskopes einem sehr weit entfernten Objecte zugewandt, so entstehen von diesem in der Ebene der rechteckigen Oeffnung  $R$  infolge der Doppelbrechung in dem Kalkspath  $S_1$  zwei reelle umgekehrte verkleinerte Bilder. Die Breite des Objectes, d. h. seine Ausdehnung in der Richtung, die in Figur 7, welche die beiden Kalkspathe und die Oeffnung darstellt, durch den grossen punktierten Pfeil angezeigt ist, nehmen wir so an, dass jedes dieser beiden Bilder doppelt so breit ist, als die durch den Kalkspath hervorgerufene Verschiebung der beiden Bilder gegen einander beträgt. Der Oeffnung  $R$  ist nun eine solche Breite zu geben, dass die aufeinander liegenden Theile beider Bilder gerade in sie hineinfallen, während alles übrige abgeblendet wird. Es ist dieses in Fig. 7 angedeutet, wo der kleine ausgezogene Pfeil das von den ordentlichen Strahlen erzeugte, und der kleine gestrichelte Pfeil das von den ausserordentlichen Strahlen herrührende Bild darstellt. Durch den Kalkspath  $S_2$  betrachtet, werden dann die beiden übereinander gelagerten Theile des Bildes zu einem einzigen Bilde zusammengefügt erscheinen, während die Breite der Oeffnung  $R$  sich anscheinend verdoppelt, sodass in ihr ein vollständiges verkleinertes umgekehrtes Bild des Objectes

erblickt wird, wie es bei  $VV$  gezeichnet ist. Es ist aber zu beachten, dass der der rechten Hälfte des Objectes entsprechende linke Theil des Bildes nur von ausserordentlichen, d. h. senkrecht polarisirten Strahlen erzeugt ist, während die andere Hälfte aus ordentlichen, d. h. horizontal polarisirten Strahlen entstanden.

Dieses virtuelle Bild  $VV$  wird durch die Linse  $L_2$  in ein anderes virtuelles Bild verwandelt, welches in derselben Entfernung wie das Object liegt und mit diesem gleiche Grösse hat. Die Richtung bleibt hierbei unverändert, sodass also von einem durch die Linse  $L_3$  nach dem Objecte hinsehenden Auge dieses in natürlicher Grösse und Entfernung, aber umgekehrt erblickt werden würde. Dieses zweite virtuelle Bild wird durch das astronomische Fernrohr  $L_3L_4$  betrachtet und dadurch seine Richtung mit der des Objectes in Uebereinstimmung gebracht, sodass nunmehr der Beobachter die rechte Hälfte des Bildes in vertical, die linke in horizontal polarisirtem Lichte sieht. Für ihn ist das Gesichtsfeld begrenzt durch die Aussenränder zweier mit der Längsseite aneinander stossender Bilder der rechteckigen Oeffnung, und in dieser Umrahmung erblickt er ein continuirlich verlaufendes Bild der entfernten Gegenstände. Es hat diese Anordnung bei der Farbenvergleichung, von welcher wir weiter unten reden werden, den Vortheil, dass bei einem nicht völlig gleichmässig gefärbten Objecte an der Trennungslinie der beiden Oeffnungsbilder doch gleichgefärbte Theile des Objectes unmittelbar nebeneinander liegen, was ohne die Anwesenheit des Kalkspathrhomboëders  $S_1$  nicht der Fall sein würde.

Um Missverständnisse in den folgenden Erörterungen zu verhüten, wollen wir festsetzen, dass die Bezeichnungen „rechts“ und „links“ von jetzt an sich immer auf die Lage des Objectes (was ja mit der Erscheinung für den Beobachter zusammenfällt) beziehen. Unter dem „rechten Strahlenbündel“ verstehen wir demnach die von der rechten Hälfte des Objectes ausgehenden (also vertical polarisirten) Strahlen, wenn sie auch streckenweise thatsächlich an der linken Seite in dem Leukoskop verlaufen.



Bisher haben wir weder der Quarzplatten und -keile  $Q_1 Q_2$  etc., noch der beiden Polarisationsprismen  $N$  und  $F$  Erwähnung gethan. Den Einfluss und die Benutzung von  $F$  wollen wir erst später berücksichtigen und zunächst die Wirkung der Quarzplatten und des Analysators  $N$  verfolgen.

Ist das Object eine weisse, vom Sonnenlicht beleuchtete Fläche, so zeigen die beiden Theile des Gesichtsfeldes infolge der Drehung der Polarisationssebene in den Quarzplatten und der theilweisen Auslöschung des Lichtes durch den Analysator  $N$  beständig Complementärfarben, ändern aber ihre Färbung mit der Dicke der Quarzschicht und der Drehung von  $N$ . Es ist nun Aufgabe, zwei gleiche, d. h. weisse Complementärfarben zu finden, was möglich ist, wenn es gelingt, in jedem Strahlenbündel complementär gefärbte Theile des Lichtes auszulöschen.

Beide Strahlenbündel erleiden in der Quarzschicht eine Rechtsdrehung, deren Grösse der Dicke  $D$  der Quarzplatten proportional und ausserdem eine Function der Wellenlänge ist. Wir setzen diese Drehung demnach gleich  $D \cdot \varrho_{(\lambda)}$ . Die Function  $\varrho_{(\lambda)}$  wurde zuerst von Biot<sup>1)</sup> experimentell bestimmt. Er fand:

$$\varrho_{(\lambda)} = \frac{B}{\lambda^2},$$

wo  $B$  eine Constante bezeichnet. Später haben genauere Messungen von Broch<sup>2)</sup> die Ungenauigkeit dieser Angabe dargethan, und es hat dann v. Lang nachgewiesen, dass die Broch'schen Werthe für die Drehung sich ausdrücken lassen durch die Function:

$$\varrho_{(\lambda)} = A + \frac{B}{\lambda^2}.$$

Die von Stefan<sup>3)</sup> gefundenen Werthe liessen sich ebenfalls mit einer solchen Function vereinbaren; nur hatten nach seinen Messungen die Constanten  $A$  und  $B$  etwas andere Werthe.

Da es wahrscheinlich ist, dass die Drehung der Polari-

1) J. B. Biot, Mem. de l'Acad. 2. p. 91. 1819.

2) O. J. Broch, Dove's Rep. 7. p. 113. 1846.

3) J. Stefan, Wien. Ber. (2) 50. p. 88. 1864.

sationsebene ebenso wie die Dispersion des Lichtes nur davon herrührt, dass die Wellenlänge nicht mehr sehr gross ist im Vergleich zu den Dimensionen der Wirkungssphäre eines Molecüls, so ist zu vermuthen, dass sich  $\varrho_{(\lambda)}$  ausdrücken lässt durch eine Function, welche mit wachsendem  $\lambda$  verschwindet. In der That hat Boltzmann<sup>1)</sup> durch sehr ausführliche Rechnungen nachgewiesen, dass die von Broch experimentell gefundenen Werthe sich auch in Uebereinstimmung befinden mit einer Function von der Form:

$$\varrho_{(\lambda)} = \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}.$$

Neuerdings haben Soret und Sarasin<sup>2)</sup> abermals mit grösster Sorgfalt  $\varrho_{(\lambda)}$  für sehr viele Werthe von  $\lambda$  experimentell gemessen und ebenfalls durch eine Function von der letzterwähnten Form auszudrücken versucht. Die mit ihrer Formel berechneten Werthe weichen nur so unbedeutend von den beobachteten ab, dass die Anwendbarkeit einer Function dieser Art keinem Zweifel mehr unterliegen kann. Als Werth der Constanten finden sie, wenn  $\lambda$  in Tausendstel Millimeter ausgedrückt wird:

$$B = 7,111\,540 \quad \text{und:} \quad C = 0,148\,061.$$

Hat nun in dem Leukoskop das analysirende Nicol'sche Prisma  $N$  eine solche Lage, dass seine Polarisations-ebene mit dem Hauptschnitt der Kalkspathrhomboëder  $S_1$  und  $S_2$  zusammenfällt, so wird die Intensität eines Strahles von der Wellenlänge  $\lambda$  nach dem Durchgang durch  $N$  (wenn er mit der Intensität Eins die Kalkspathrhomboëder passirt) auf der rechten Seite:

$$\sin^2\{D \cdot \varrho_{(\lambda)}\}$$

und auf der linken Seite:

$$\cos^2\{D \cdot \varrho_{(\lambda)}\}$$

betragen. Ertheilt man jedoch dem Nicol'schen Prisma  $N$  eine Drehung nach rechts (d. h. im Sinne des Uhrzeigers) um den Winkel  $\beta$ , so verwandeln sich die obigen Werthe in:

1) L. Boltzmann, Pogg. Ann. Jubelb. p. 128. 1874.

2) J. L. Soret u. E. Sarasin, Compt. rend. 83. p. 818. 1876.



$$\sin^2 \{D \cdot \varrho_{(k)} - \beta\} \quad \text{und:} \quad \cos^2 \{D \cdot \varrho_{(k)} - \beta\}.$$

Nach der Young-Helmholtz'schen Farbentheorie<sup>1)</sup> gibt es in der Netzhaut drei verschiedene Arten von Nervenfasern, welche bei einer Reizung die Empfindungen Roth oder Grün oder Violett<sup>2)</sup> erzeugen, und zwar ist die Stärke der Empfindung ausser von der Stärke der Reizung, d. h. von der lebendigen Kraft der auffallenden Lichtschwingungen, bei jeder der drei Faserarten in verschiedener Weise von der Wellenlänge abhängig.

Für das Sonnenlicht wollen wir die Stärke der Erregung ausdrücken durch die drei Functionen  $R_{(k)}$ ,  $G_{(k)}$  und  $V_{(k)}$ . Nach der genannten Hypothese entsteht die Empfindung „Weiss“, wenn alle drei Faserarten gleich stark erregt sind, was wir bei einfallendem Sonnenlicht durch die Doppelgleichung:

$$\int R_{(k)} d\lambda = \int G_{(k)} d\lambda = \int V_{(k)} d\lambda$$

auszudrücken im Stande sind, wobei als Grenzen der drei Integrale die Wellenlängen der beiden äussersten Enden des sichtbaren Spectrums genommen werden müssen.

Lassen wir Sonnenlicht durch das Leukoskop gehen, so wird die Intensität der Strahlen je nach ihrer Wellenlänge in der bereits oben angegebenen Art verändert, und wir erhalten als Gesammterregung der drei Nervenarten durch das Licht des rechten Feldes:

$$\begin{aligned} & \int R_{(k)} \sin^2 \{D \cdot \varrho_{(k)} - \beta\} d\lambda \\ & \int G_{(k)} \sin^2 \{D \cdot \varrho_{(k)} - \beta\} d\lambda \\ & \int V_{(k)} \sin^2 \{D \cdot \varrho_{(k)} - \beta\} d\lambda \end{aligned}$$

und durch das Licht des linken Feldes:

1) Th. Young, A course of lectures an natural philosophy and the mechanical arts. London. 1. (Lect. 37). 1807. und H. Helmholtz, Handb. d. physiol. Optik; Leipzig. 1867. (§ 20).

2) Die folgenden Erörterungen werden in ihrem schliesslichen Resultat nicht beeinflusst von dem noch bestehenden Zweifel, ob als dritte Grundempfindung Violett oder Blau anzunehmen sei.

$$\int R_{(\lambda)} \cos^2 \{ D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta \} d\lambda$$

$$\int G_{(\lambda)} \cos^2 \{ D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta \} d\lambda$$

$$\int V_{(\lambda)} \cos^2 \{ D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta \} d\lambda.$$

Berücksichtigen wir jetzt den Einfluss des Polarisators  $F$  und nehmen an, dass seine Polarisationssebene mit dem Hauptschnitt der Kalkspathrhomboëder den Winkel  $\alpha$  einschliesst, so wird die Intensität der aus den Kalkspathrhomboëdern austretenden Strahlen auf der linken Seite im Verhältniss von  $1:\cos^2 \alpha$  und auf der rechten Seite im Verhältniss von  $1:\sin^2 \alpha$  verringert sein. Wir haben daher die oben abgeleiteten Werthe für die Gesammtempfindungen der drei Nervenfasern mit dem entsprechenden Factor zu multipliciren, sodass wir nunmehr erhalten:

für die rechte Seite:

$$\sin^2 \alpha \int R_{(\lambda)} \sin^2 (D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta) d\lambda = \mathfrak{R}_1$$

$$\sin^2 \alpha \int G_{(\lambda)} \sin^2 (D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta) d\lambda = \mathfrak{G}_1$$

$$\sin^2 \alpha \int V_{(\lambda)} \sin^2 (D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta) d\lambda = \mathfrak{V}_1;$$

für die linke Seite:

$$\cos^2 \alpha \int R_{(\lambda)} \cos^2 (D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta) d\lambda = \mathfrak{R}_2$$

$$\cos^2 \alpha \int G_{(\lambda)} \cos^2 (D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta) d\lambda = \mathfrak{G}_2$$

$$\cos^2 \alpha \int V_{(\lambda)} \cos^2 (D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta) d\lambda = \mathfrak{V}_2;$$

Bei der Construction des Leukoskopes wurde darauf gerechnet, durch passende Wahl der drei Variablen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $D$  vollständige Gleichheit der Farbenmischung auf beiden Seiten zu erzielen, d. h.:

$$(a) \quad \mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}_2, \quad \mathfrak{G}_1 = \mathfrak{G}_2 \quad \text{und} \quad \mathfrak{V}_1 = \mathfrak{V}_2$$

machen zu können. Die aus diesen drei Gleichungen sich ergebende vierte Gleichung:

$$(b) \quad \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{G}_1 + \mathfrak{V}_1 = \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{G}_2 + \mathfrak{V}_2$$

lässt sich leicht mit Hülfe der Aenderung des Winkels  $\alpha$  erfüllen; es bleiben dann noch zwei Gleichungen, die man



durch die beiden Variablen  $\beta$  und  $D$  befriedigen zu können hoffte. Aus den Gleichungen (a) ergibt sich unter Berücksichtigung der Doppelgleichung:

$$\int R_{(i)} d\lambda = \int G_{(i)} d\lambda = \int V_{(i)} d\lambda$$

dass:  $\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{G}_1 = \mathfrak{B}_1$  und:  $\mathfrak{R}_2 = \mathfrak{G}_2 = \mathfrak{B}_2$  ist.

Dieses ist aber die Bedingung dafür, dass beide Farbmischungen die Empfindung „Weiss“ erzeugen, sodass also bei auffallendem weissen Lichte eine Farbengleichheit beider Felder sich nur in der Weise herstellen lässt, dass jedes Feld weiss erscheint.

Der Versuch hat nun gezeigt, 1) dass bei jeder Dicke der Quarzplatte, welche 9 mm übersteigt, durch geeignete Wahl des Winkels  $\beta$  Farbengleichheit annähernd zu erzielen ist, und zwar wächst die Aehnlichkeit in der Farbe beider Felder mit der Dicke der Quarzschicht; 2) dass aber völlige Farbengleichheit wahrscheinlich erst bei unendlich grosser Quarzdicke, dann aber jedenfalls bei jeder beliebigen Grösse von  $\beta$  eintritt. Der aus der ersten Beobachtung folgende Schluss, dass jede Aenderung in der Dicke des Quarzes sich durch eine passende Drehung des analysirenden Nicols ersetzen lässt, oder mit anderen Worten, dass Quarzdicke und Stellung des Analysators nicht zwei voneinander unabhängige Variable sind, spricht ein uns noch unbekanntes Gesetz in der Farbenempfindung aus, dessen Formulirung aber infolge der sehr complicirten theoretischen Werthe der Functionen  $\mathfrak{R}_1$ ,  $\mathfrak{R}_2$ ,  $\mathfrak{G}_1$ ,  $\mathfrak{G}_2$ ,  $\mathfrak{B}_1$  und  $\mathfrak{B}_2$  bisher noch nicht möglich gewesen ist.

Wie sich aus unseren mathematischen Darlegungen ergibt und durch die Erfahrung bestätigt wird, zeigt eine spectroscopische Zerlegung der beiden Strahlenbündel, dass ihr Spectrum von schwarzen Streifen durchzogen ist, und zwar liegen bei dem einen Bündel die Minima der Intensität da, wo bei dem anderen sich die Maxima befinden, sodass also, wenn wir uns beide Spectra aufeinander gelegt denken, ein völlig continuirliches Spectrum entsteht, welches in allen Theilen dieselbe Intensität besitzt, als wenn das Licht nicht durch die Quarzplatte und den analysirenden

Nicol hindurch gegangen wäre. Die Zahl der Streifen wächst mit der Dicke der Quarzplatten, und die Streifen selbst werden durch eine Rechtsdrehung des analysirenden Nicols nach dem violetten Ende hin verschoben. Es hat nun den Anschein, als ob es möglich wäre, eine solche Quarzdicke einzuschalten, und dem Analysator eine solche Drehung zu geben, dass in jedem der beiden Spectren die nicht ausgelöschten Farben zusammen Weiss erzeugten, dass also in dem einen Spectrum nur noch Gelb und Blau vorhanden, wodurch in dem anderem nur noch Roth, Grün und Violett unausgelöscht bleiben würden. Eine solche Vertheilung der Intensitätsmaxima ist, wie sich mit Benutzung der von Soret und Sarasin für die Constanten der Function  $\varrho_{(A)}$  gefundenen Werthe berechnen lässt, bei einer Quarzdicke von 12 bis 13 mm vorhanden, wobei der zugehörige Werth von  $\beta$  zwischen  $+98^\circ$  und  $+120^\circ$  liegt.

Die experimentelle Prüfung hat ergeben, dass bei diesen Werthen allerdings grosse Farbenähnlichkeit zwischen beiden Feldern besteht, und beide Felder grosse Annäherung an Weiss zeigen. Wie bereits oben erwähnt, ist aber eine derartige Gleichheit und Blässe bei jeder Quarzdicke durch passende Wahl von  $\beta$  zu erzeugen.

Zur genauen Einstellung auf grösstmögliche Aehnlichkeit lässt sich vortheilhaft der Umstand benutzen, dass man bei einem bestimmten Werthe von  $\beta$  nicht mehr zu entscheiden vermag, welches der beiden Felder einen röthlichen Ton besitzt; dann hat das eine derselben eine gelbliche, das andere eine bläuliche Nuance.

Eine Berechnung der Lage der Absorptionsstreifen hat ergeben, dass bei allen verwendbaren Dicken der Quarzschicht im gelblich nuancirten Felde immer ein helles Band so lag, dass es den ganzen gelben Theil des Spectrums enthielt, während ein zweites helles Band im Blau wegen der grösseren Breite dieses Theiles des Spectrums denselben nicht völlig umfasste, sodass nicht alles Gelb dazu verwandt werden konnte, um durch seine Mischung mit Blau Weiss zu erzeugen. Als resultirende Mischfarbe musste daher ein gelbliches Weiss entstehen. In dem anderen Felde würden



die nicht ausgelöschten Theile des Spectrums, wenn wir den Streifen Blau, der hier noch stehen bleibt, entfernen könnten, bei ihrer Mischung wohl Weiss erzeugen. Da eine solche Entfernung aber nicht möglich, ohne die Lage und Breite aller anderen Absorptionsstreifen in so beträchtlicher Weise zu verändern, dass die Farbenähnlichkeit gänzlich zerstört wird, so entsteht die erwähnte bläuliche Nuance. Die Richtigkeit dieser Betrachtung wird dadurch noch viel wahrscheinlicher gemacht, dass bei Anwendung von Gas- und Kerzenlicht, bei denen ja die blauen Strahlen weniger intensiv als beim Sonnenlicht sind, thatsächlich eine weit grössere Aehnlichkeit in den Farben beider Felder zu erzielen ist.

Bei sehr grosser Quarzdicke liegen die Absorptionsstreifen so nahe zusammen, dass der übrige Theil des Spectrums bei jeder beliebigen Stellung des Analysators eine weissliche Mischfarbe erzeugt. Eine Drehung des Analysators ändert dann wohl die innere Zusammensetzung des Gemisches, nicht aber den subjectiven Eindruck auf unser Auge. Die hierzu erforderliche Quarzdicke liegt weit über der bei dem Leukoskop durch die Länge der Hülse  $D$  bedingten Maximalgrenze; ihre Benutzung ist aber sinnlos, weil es ja vor allem auf die Bestimmung des Winkels  $\beta$  ankommt.<sup>1)</sup>

Es ist die Vermuthung naheliegend, dass bei allen unseren Einstellungen, durch welche wir das Maximum der Farbenähnlichkeit erzielen, wenigstens für eine bestimmte Stelle des Spectrums das Verhältniss zwischen der Intensität in dem rechten Felde und der Intensität in dem linken Felde dasselbe bleibt, und besonders dass in dem erwähnten hellen gelben Band des linken Spectrums das Maximum der

1) In Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie, 8. Aufl., herausg. v. L. Pfaundler. Braunschw. 1879. 2. (1) p. 600, ist angegeben, dass eine solche Unabhängigkeit der Mischfarbe von der Stellung des Analysators schon bei einer Quarzdicke von 20 mm eintrete. Meine Beobachtungen zeigen, dass dieses nicht der Fall. Ein grosser Theil der im folgenden Paragraphen angegebenen Messungen ist bei einer solchen Quarzdicke gemacht, und es zeigte sich, dass der Winkel  $\beta$  noch genau zu bestimmen war.

Intensität immer ganz genau von Strahlen derselben Wellenlänge gebildet wird.

In der oben benutzten mathematischen Bezeichnung müsste dann  $\cos^2(D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta) = \text{Const.}$  sein oder, weil  $D$  und  $\beta$  sich, wie die Erfahrung ergibt, zusammen stetig ändern:

$$D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta = \text{Const.}$$

Bezeichnen wir den zu der Quarzdicke  $D'$  gehörigen Neigungswinkel des Analysators mit  $\beta'$ , so müsste dann:

$$D' \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta' = D \cdot \varrho_{(\lambda)} - \beta$$

sein, woraus folgte, da  $\varrho_{(\lambda)}$  hier constanten Werth hat, dass:

$$\frac{\beta - \beta'}{D - D'} = \text{Const.},$$

d. h. dass zwischen  $\beta$  und  $D$  eine lineare functionelle Verbindung bestände.

Zur Prüfung habe ich die Grösse von  $\beta$  für verschiedene Quarzdicken bestimmt und nachstehende Werthe für mein rechtes Auge gefunden:

$D$	$\beta$	$\frac{\beta - \beta'}{D - D'}$	$D$	$\beta$	$\frac{\beta - \beta'}{D - D'}$
9	+ 28,7°	22,0	16	+ 184,8°	20,6
10	+ 50,7	24,6	17	+ 205,4	22,7
11	+ 75,3	23,6	18	+ 228,1	21,4
12	+ 98,9	21,1	19	+ 249,5	21,3
13	+ 120,0	20,9	20	+ 270,8	19,6
14	+ 140,9	21,5	21	+ 290,4	18,4
15	+ 162,4	22,4	22	+ 308,8	21,0
16	+ 184,8		23	+ 329,8	

Die Werthe der letzten Spalte sind in der Weise berechnet, dass für  $D$  und  $D'$  immer zwei aufeinander folgende Werthe der Quarzdicken genommen sind, dass also beständig  $D - D' = 1$  mm. Die Unterschiede zwischen den Werthen von  $(\beta - \beta') / (D - D')$  sind so beträchtlich, dass sie nicht durch Beobachtungsfehler in den Werthen von  $\beta$ , welche die Mittel aus je sechs Ablesungen sind, erklärt werden können.

Da auch für das linke Auge sich eine ähnliche Ungleichheit in dem Werthe von  $(\beta - \beta') / (D - D')$  zeigt, so ergibt sich demnach: die zwischen der Quarzdicke und der zur Herstellung der grösstmöglichen Farbenähnlichkeit erforderlichen Richtung der Polarisationssebene des analysirenden Nicols



bei Sonnenlicht vorhandene Beziehung lässt sich nicht durch eine lineare Function ausdrücken.

Die drei Functionen  $R_{(\lambda)}$ ,  $G_{(\lambda)}$  und  $V_{(\lambda)}$  müssen durch andere ersetzt werden:

1. Wenn die Erregungsfähigkeit für die Strahlen verschiedener Wellenlänge in dem Auge eines Beobachters von der normalen abweicht, und

2. wenn die Intensitätsvertheilung für die verschiedenen Strahlenarten in dem einfallenden Lichte nicht gleich der des Sonnenlichtes ist.

Sowohl bei den Beobachtungen des Hrn. Kitao wie auch bei meinen zahlreichen Einstellungen hat sich ergeben, dass bei gleicher Lichtquelle und gleicher Quarzdicke für das rechte und linke Auge eine Differenz in dem zur Herstellung der grössten Farbenähnlichkeit erforderlichen Werthe von  $\beta$  sich zeigt.<sup>1)</sup>

Ist für zwei Beobachter (oder auch für die beiden Augen desselben Beobachters) eine solche Verschiedenheit hinsichtlich der Farbenperception vorhanden, dass bei den Curven, welche die Empfindlichkeit der Sehnervenfasern für die drei Grundfarben in der bekannten Weise graphisch darstellen, die Ordinaten mit einem Factor zu multipliciren sind (der aber für jede der drei Curven verschieden sein kann), um die Curven des einen in die Curven des anderen zu verwandeln, so wird nach unserer oben entwickelten Theorie für beide Beobachter dieselbe Einstellung zur Erzielung der grössten Farbenähnlichkeit erforderlich sein.

Ist für eine (oder zwei) der Curven dieser Factor gleich Null, d. h. entbehrt der Beobachter eine (oder zwei) der Grundempfindungen gänzlich, so wird zur Herstellung der Farbenähnlichkeit natürlich ebenfalls derselbe Werth von  $\beta$  erforderlich sein, wie für ein normales Auge.

Leider habe ich bisher keine Gelegenheit gehabt, Einstellungen des Leukoskopes von Farbenblinden vornehmen zu lassen.

1) In meiner früheren Publication über das Leukoskop habe ich diese Differenz als regelmässig zwischen  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}^\circ$  liegend angegeben. Zahlreiche Messungen haben mich aber seitdem belehrt, dass eine solche Regelmässigkeit nicht vorhanden ist.

§ 3. Bisherige Beobachtungen mit dem Leukoskop.<sup>1)</sup>

Die nachfolgenden Angaben über die erforderlichen Werthe von  $\beta$  sind in der Weise gewonnen, dass ich aus zwölf Einstellungen des Leukoskopes, von denen sechs mit dem rechten und sechs mit dem linken Auge ausgeführt sind, das Mittel genommen habe. Wegen der Unregelmässigkeit, welche in den Differenzen zwischen den für die beiden Augen gesondert gewonnenen Mittelwerthen besteht, und welche es mir noch immer möglich erscheinen lässt, dass wir es hierbei mit blossen Beobachtungsfehlern zu thun haben, glaube ich davon absehen zu müssen, die Zahlen für beide Augen getrennt anzuführen.

Das von den Wolkenrändern reflectirte Sonnenlicht, ferner das Licht einer Leuchtgasflamme (Argand-Brenner) und das Licht einer Stearinkerze habe ich für verschiedene Dicken der Quarzschicht untersucht und folgende Werthe von  $\beta$  bei grösster Farbenähnlichkeit gefunden.<sup>2)</sup>

Dicke der Quarzschicht in Millim.	Grösse von $\beta$ in Graden		
	beim Sonnenlicht	beim Licht einer Leuchtgasflamme (Argand-Brenner)	beim Licht einer Stearinkerze
9	28,4 <sup>0</sup>	17,1 <sup>0</sup>	18,7 <sup>0</sup>
10	50,5	39,8	40,6
11	75,4	63,3	62,1
12	98,6	85,2	84,3
13	119,5	106,2	106,1
14	140,8	128,3	127,7
15	162,9	149,3	148,5
16	4,8	170,0	169,6
17	25,4	10,9	10,4
18	48,5	31,5	28,4
19	69,4	51,6	51,5
20	90,5	71,5	71,2
21	110,5	92,0	90,6
22	129,0	111,3	110,7
23	150,1	130,4	130,2

1) Während des Druckes dieser Abhandlung wurde über die folgenden Resultate bereits kurz berichtet in den Verhandl. der phys. Ges in Berlin. 1882. Nr. 12.

2) Da eine Aenderung des Winkels  $\beta$  um 180° ohne Einfluss auf die Färbung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ist (eine Aenderung um 90° vertauscht die beiden gelblich und bläulich nuancirten Felder untereinander), so habe ich immer, um kleinere Zahlen zu erhalten,  $\beta$  um 180° verringert, sobald sein Werth diese Grösse überstieg.



Es zeigt sich überall, dass der Winkel  $\beta$  beim Sonnenlicht grösser als beim Gaslicht und hier wieder (mit Ausnahme der beiden Quarzdicken von 9 und 10 mm, wo die Farbenähnlichkeit noch eine sehr geringe und daher die Einstellung schwierig ist) grösser als beim Kerzenlicht ist.

Da ein so geringer Unterschied in der Farbe, wie er zwischen dem Licht einer Leuchtgasflamme und dem einer Stearinkerze besteht, sich doch bei allen Dicken der Quarzplatten, welche 10 mm überstiegen, deutlich aussprach, so glaubte ich bei den folgenden Messungen mich nur auf die Benützung einer einzigen Dicke der Quarzschicht beschränken zu dürfen. Hierzu wählte ich eine Dicke von 20 mm, weil bei dieser einerseits die Farbenähnlichkeit schon sehr gross und andererseits doch noch nicht (wie bei dickeren Quarzplatten) die Bestimmung von  $\beta$  unsicher zu werden begann.

Mit dieser Quarzdicke lieferten andere von mir beobachtete Lichtquellen folgende Werthe von  $\beta$ , wobei ich die bereits erwähnten zur Vergleichung nochmals anführe:

Petroleumlampe (Flachbrenner) . . . . .	71,1°
Stearinkerze . . . . .	71,2
Leuchtgas (Schnittbrenner) . . . . .	71,5
Leuchtgas (Argandbrenner) . . . . .	71,5
Im Sauerstoffstrom brennender Phosphor . . . . .	75 bis 77
Drummond'sches Kalklicht . . . . .	76,7
Electrisches Kohlenbogenlicht <sup>1)</sup> . . . . .	ca. 79
Magnesiumlicht . . . . .	86,3
Sonne . . . . .	90,5

Bei dem brennenden Phosphor war wegen der heftig flackernden Flamme die Einstellung nicht mit der sonst zu erreichenden Schärfe zu machen, weshalb ich die äussersten Grenzen der erhaltenen Werthe für  $\beta$  und nicht das Mittel angebe. Von einigen der hier angeführten Lichtquellen hat Pickering<sup>2)</sup> die Intensität der Lichtstrahlen bei den Linien *C*, *D*, *b'* und an einer Stelle zwischen *F* und *G* spectrophotometrisch gemessen und folgende Werthe erhalten, wobei er die Intensität bei der *D*-Linie immer gleich 100 setzt.

1) Näheres hierüber siehe p. 1008.

2) W. H. Pickering, Proc. Ann. of Arts and Sc. 11. Febr. 1880. p. 236. Vgl. Beibl. 4. p. 728. 1880.

Lichtquelle	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b'</i>	zwischen <i>F</i> u. <i>G</i>
Gaslampe . . . .	74	100	103	125
Kalklicht . . . .	59	100	113	285
Electrisches Licht .	61	100	121	735
Magnesiumlicht . .	50	100	223	1129
Sonnenlicht . . . .	45	100	250	2971

Die Lichtquellen habe ich hier in der Weise geordnet, dass jede folgende grössere relative Intensität der blauen Strahlen besitzt als die vorhergehenden. Da nun die so erhaltene Reihenfolge dieselbe ist, als wenn wir die Lichtquellen nach den oben angegebenen Grössen von  $\beta$  geordnet hätten, so können wir sagen:

Erfordert eine Lichtquelle *A* zur Herstellung der grössten Farbenähnlichkeit im Leukoskop einen grösseren Winkel  $\beta$  als eine andere Lichtquelle *B*, so sendet *A* im Verhältniss zur gesammten Intensität mehr blaue Strahlen aus als *B*. Das Intensitätsmaximum liegt also bei *A* näher dem blauen Ende des Spectrums als bei *B*.

Ausser den bisher genannten Versuchen habe ich zahlreiche Einstellungen des Leukoskopes beim Lichte electrischer Glühlampen vorgenommen. Ohne die freundliche Bereitwilligkeit, mit der Hr. Geheimrath Dr. Wern. Siemens die Vornahme dieser Messungen in dem mit so reichen Hilfsmitteln ausgestatteten Laboratorium seiner hiesigen Fabrik gestattete, wäre ich nicht in der Lage gewesen, die nachstehend angegebenen Resultate zu gewinnen. Ihm und Hrn. Dr. O. Frölich, der mich in liebenswürdigster Weise bei den Versuchen unterstützte, sage ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank.

In den folgenden Tabellen enthält die erste Spalte die Intensität des die Lampe durchfliessenden Stromes in Ampère's, und zwar ist bei der Berechnung 1 Amp. =  $0,85 \frac{\text{Dan.}}{\text{S.-E.}}$  gesetzt worden. Die zweite Spalte gibt den Widerstand der Lampe bei der betreffenden Stromstärke in Ohm's (1 Ohm = 1,05 S.-E.) und die dritte Spalte die Lichtintensität in Normalkerzen. Die letzte Spalte endlich enthält die Grösse des Winkels  $\beta$ .



## Swan'sche Lampen.

## I.

Stromintensität	Widerstand	Lichtstärke	$\beta$
0,53 Ampère	31,8 Ohm	—	61,7°
0,62 "	31,9 "	0,2 N.-K.	63,2
0,80 "	30,9 "	0,9 "	66,3
0,95 "	30,6 "	2,6 "	69,6
1,10 "	30,2 "	6,8 "	71,4
1,24 "	30,3 "	15,3 "	72,7
1,40 "	29,7 "	26,5 "	74,8
1,54 "	29,6 "	39,8 "	76,0
1,67 "	30,1 "	66 "	77,3
1,78 "	29,6 "	90 "	77,7
1,86 "	29,8 "	98 "	77,9
1,91 "	30,3 "	111 "	77,8

Die Lampe brennt bei der letzten Stromintensität nach einiger Zeit durch.

## II.

Stromintensität	Widerstand	Lichtstärke	$\beta$
1,50 Ampère	31,3 Ohm	24 N.-K.	74,9°
1,65 "	30,8 "	37 "	75,7
1,79 "	30,8 "	57 "	76,9
1,95 "	30,2 "	83 "	77,8
2,08 "	30,3 "	111 "	78,0
2,18 "	30,1 "	166 "	77,8

Bei der letzten Stromintensität brennt die Lampe durch.

## III.

Stromintensität	Widerstand	Lichtstärke	$\beta$
0,73 Ampère	32 Ohm	0,2 N.-K.	64,4°
1,12 "	30,2 "	3,6 "	71,0
1,51 "	29,1 "	20,4 "	74,1
1,88 "	28,4 "	61 "	77,2
2,06 "	28,7 "	106 "	77,4

Bei weiterer Steigerung der Stromintensität brennt die Lampe durch, ehe es möglich ist, eine Messung vorzunehmen.

## IV.

Stromintensität	Widerstand	Lichtstärke	$\beta$
1,38 Ampère	25,9 Ohm	10 N.-K.	72,5°
1,61 "	26,4 "	25 "	74,5
1,87 "	26,3 "	50 "	76,8

Aus den drei ersten der angeführten Beobachtungsreihen geht deutlich hervor, dass mit steigender Lichtstärke zwar die Farbe sich stetig ändert, endlich sich aber asymptotisch einer bestimmten Farbe bis zum Durchbrennen nähert. (Die kleinen Abweichungen, welche einige der Werthe von  $\beta$  von einem solchen Verlaufe zeigen, sind ohne Zweifel als Beobachtungsfehler anzusehen). Die vierte Beobachtungsreihe ist nicht weit genug durchgeführt, als dass man aus ihr einen bestimmten Schluss zu ziehen berechtigt sein könnte. Ein ähnlicher asymptotischer Verlauf der Grösse von  $\beta$  zeigte sich auch bei allen Siemens'schen Glühlampen, deren Lichtfarbe ich untersuchte.

Ausserdem stellte ich noch Beobachtungen mit Edison'schen Lampen an. Leider reichte die zur Zeit verfügbare Anzahl galvanischer Elemente nicht aus, um die Leuchtkraft dieser Lampen soweit zu steigern, dass sie durchbrannten oder doch wenigstens dem Durchbrennen sehr nahe waren, sodass aus dem Verlauf der Werthe des Winkels  $\beta$  noch nicht auf eine asymptotische Annäherung an einen bestimmten Grenzwert geschlossen werden kann. In den folgenden Tabellen V und VI gebe ich die hier erhaltenen Werthe.

## Edison'sche Lampen.

## V.

Stromintensität	Widerstand	Lichtstärke	$\beta$
0,32 Ampère	161 Ohm	0,1 N.-K.	63,9°
0,47 "	143 "	1,2 "	67,7
0,63 "	130 "	6,6 "	71,2
0,78 "	124 "	19,1 "	73,7
0,94 "	117 "	47,5 "	76,0
0,99 "	115 "	59,0 "	77,0

## VI.

Stromintensität	Widerstand	Lichtstärke	$\beta$
0,71 Ampère	126 Ohm	10 N.-K.	74,5°
0,83 "	122 "	25 "	76,2
0,96 "	116 "	50 "	77,1

Es ist zu vermuthen, dass der Grenzwert, dem sich der Winkel  $\beta$  bei steigender Leuchtkraft nähert, mit dem Winkel



zusammenfällt, der dem Licht der Kohlenspitzen bei dem electrischen Bogenlicht entspricht, da wir es ja in beiden Fällen mit compacten Massen verbrennender Kohle zu thun haben. Zur Prüfung entwarf ich mittelst eines achromatischen Linsensystems auf einem Schirme ein scharfes Bild der beiden Kohlenspitzen und des zwischen ihnen liegenden Bogens, sodass ich das Licht der ersteren getrennt von dem des letzteren in das Leukoskop einfallen lassen konnte, indem ich das Bild der Kohlenspitzen so zu richten suchte, dass es gerade auf ein in dem Schirm angebrachtes Loch fiel. Durch dieses richtete ich dann das Leukoskop nach der Lichtquelle hin. Leider verändern die Kohlenspitzen so schnell ihre Lage, was sich natürlich auf die Lage des Bildes (da man der grossen Intensität des Lichtes halber den Schirm sehr weit entfernt aufstellen muss) in stark vergrössertem Maasse überträgt, dass die Beobachtung nur sehr schwer und mangelhaft durchzuführen war. Als Werth für  $\beta$  erhielt ich ungefähr  $79^\circ$ , während der Grenzwert bei den Glühlampen ungefähr  $78^\circ$  betrug. Ich erachte aber die Beobachtung an dem Kohlenbogenlicht für so ungenau, dass ich in dem Bestehen der Differenz von  $1^\circ$  zwischen den beiden Werthen für  $\beta$  keinen Grund sehe, die oben erwähnte Vermuthung für die Gleichheit des von den glühenden Kohlen in beiden Fällen ausgesandten Lichts als experimentell widerlegt zu erklären.

Berlin, Physikal. Inst., Aug. 1882.

### XVIII. *Beitrag zur Theorie der Diffraction an Fernröhren; von Hermann Struve.*

In einer in den Memoiren der Petersburger Academie kürzlich veröffentlichten Abhandlung „Ueber den Einfluss der Diffraction an Fernröhren auf Lichtscheiben“<sup>1)</sup> habe ich unter anderem die Intensitätsvertheilung in der Focalebene

<sup>1)</sup> H. Struve, Mém. de l'Acad. 30. Nr. 8. 1882.

eines Fernrohrs für den besonderen Fall untersucht, dass das geometrische Focalbild der Lichtscheibe geradlinig begrenzt ist und in allen Theilen dieselbe specifische Intensität besitzt. Die Aufgabe führte auf die Bestimmung eines Doppelintegrals der Bessel'schen Function  $J_1(z)$  und wurde von mir am bezeichneten Orte in der Weise gelöst, dass ich das Integral in zwei Theile zerlegte, von denen der eine durch die convergente, der zweite durch die semiconvergente Entwicklung von  $J_1(z)$  sich ermitteln liess. So naheliegend dieser Weg auf den ersten Blick erscheint, so kann derselbe in mathematischer Beziehung doch nur als Umweg gelten, der, wie ich mich nachträglich überzeugt habe, leicht zu vermeiden ist. Die Aufgabe lässt sich nämlich auf directerem Wege und in eleganterer Form mittelst einer von Hrn. Mehler<sup>1)</sup> herrührenden Darstellung der Function  $J_0(z)$  lösen, welche mir leider bei der Abfassung jener Abhandlung nicht zu Gebote stand. Ich komme deshalb im Folgenden nochmals auf diese Untersuchung kurz zurück.

Die Fraunhofer'sche Beugungserscheinung für einen Lichtpunkt und eine kreisförmige Oeffnung wird in folgender Weise durch die Bessel'sche Function ersten Ranges dargestellt. Bezeichnet man mit  $R$  den Radius der beugenden Objectivöffnung, so ist die Intensität eines Punktes der Focalebene im Abstand  $\zeta$  vom geometrischen Bildpunkt, bezogen auf die Intensität des letzteren als Einheit, durch den Ausdruck:

$$(1) \quad J = 4 \left( \frac{J_1(z)}{z} \right)^2,$$

gegeben, worin  $z = 2\pi/\lambda (R \cdot \zeta)$  zu setzen ist. Der Kürze halber mögen im Folgenden die Bezeichnungen „Lichtpunkt“, „Lichtlinie“, „Lichtscheibe“, auf deren geometrische Bilder in der Focalebene angewandt werden und die Grösse  $z$  einfach der Abstand heissen.

Durch Integration von (1) ergibt sich die Lichtvertheilung an Lichtlinien und Lichtscheiben, deren Punkte unabhängig voneinander leuchten. Fassen wir insbesondere den Fall einer geraden, homogenen, ins Unendliche sich er-

1) Mehler, Mathemat. Ann. 5. p. 141. 1872.



streckenden Lichtlinie ins Auge, so erhalten wir die Intensität im Abstand  $z$  von derselben, aus dem Integrale:

$$(2) \quad J = C \int_z^{\infty} \frac{(J_1(x))^2}{x \sqrt{x^2 - z^2}} dx,$$

in welchem  $C$  eine von  $z$  unabhängige Constante bedeutet, die von der Wahl der Intensitätseinheit abhängt. Beziehen wir die Intensitäten auf diejenige der Lichtlinie, so bestimmt sich  $C$  daraus, dass für  $z = 0$ ,  $J = 1$  werden muss.

Um das Integral (2) auf bekannte Functionen von  $z$  zurückzuführen, erinnere ich zunächst an einen von Hrn. C. Neumann gefundenen Satz, nach welchem das Quadrat einer Bessel'schen Function  $n$ . Ranges durch ein Integral einer Bessel'schen Function  $2n$ . Ranges dargestellt werden kann, nämlich:

$$(J_n(x))^2 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_{2n}(2x \sin \alpha) d\alpha.$$

Infolge dieses Satzes und anderer aus der Theorie der Bessel'schen Transcendenten bekannter Relationen lässt sich (2) successive in folgender Weise umformen:

$$\begin{aligned} \int_z^{\infty} \frac{(J_1(x))^2}{x \sqrt{x^2 - z^2}} dx &= \frac{2}{\pi} \int_z^{\infty} \frac{dx}{x \sqrt{x^2 - z^2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_2(2x \sin \alpha) d\alpha \\ &= \frac{1}{\pi} \int_z^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - z^2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (J_1(2x \sin \alpha) + J_3(2x \sin \alpha)) \sin \alpha d\alpha \\ &= \frac{2}{\pi^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \alpha d\alpha \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sin \beta + \sin 3\beta) d\beta \int_z^{\infty} \frac{\sin(2x \sin \alpha \sin \beta)}{\sqrt{x^2 - z^2}} dx. \end{aligned}$$

Die Aufgabe ist damit auf das Integral:

$$\int_z^{\infty} \frac{\sin \alpha x}{\sqrt{x^2 - z^2}} dx$$

zurückgeführt. Wie nun Hr. Mehler a. a. O. bewiesen hat, kann die Function  $J_0(y)$  in die Form;

$$J_0(y) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(xy)}{\sqrt{x^2 - 1}} dx$$

gebracht werden, welche für beliebige positive  $y$  mit Einschluss der 0 gültig bleibt. Demzufolge ist für Werthe von  $\alpha$  und  $\beta$  zwischen 0 und  $\frac{1}{2}\pi$  und für  $z \geq 0$ :

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(2x \sin \alpha \sin \beta)}{\sqrt{x^2 - z^2}} dx = J_0(2z \sin \alpha \sin \beta)$$

und daher:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{(J_1(x))^2}{x \sqrt{x^2 - z^2}} dx = \frac{1}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sin \beta + \sin 3\beta) d\beta \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0(2z \sin \alpha \sin \beta) \sin \alpha d\alpha.$$

Beachtet man ferner die leicht zu beweisende Relation:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0(z \sin \alpha) \sin \alpha d\alpha = \frac{\sin z}{z},$$

sowie, dass  $\sin \beta + \sin 3\beta = 4 \sin \beta \cos^2 \beta$  ist, so erhält man kürzer:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{(J_1(x))^2}{x \sqrt{x^2 - z^2}} dx = \frac{2}{\pi} \frac{1}{z} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(2z \sin \beta) \cos^2 \beta d\beta,$$

oder schliesslich, wenn man der Bessel'schen Function ersten Ranges entsprechend:

$$H_1(z) = \frac{2}{\pi} z \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(z \sin \beta) \cos^2 \beta d\beta,$$

setzt,

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{(J_1(x))^2}{x \sqrt{x^2 - z^2}} dx = \frac{H_1(2z)}{2z^2}.$$

Für  $z = 0$  wird:

$$\frac{H_1(2z)}{2z^2} = \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \beta \sin \beta d\beta = \frac{4}{3\pi}; \text{ mithin } C = \frac{3\pi}{4}$$

und folglich die Intensität im Abstände  $z$  von der Lichtlinie, bezogen auf die Intensität der letzteren:



$$(3) \quad J = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{H_1(2z)}{z^2}.$$

Die Function  $H_1(z)$  gehört zu einer Classe von Functionen, welche mit den Bessel'schen nahe verwandt sind und viele Analogien mit denselben besitzen. In meiner o. c. Abhandlung habe ich sie bei der Untersuchung der Diffraction an Heliometern in etwas anderer Weise eingeführt, nämlich in der Form:

$$H_1(z) = \frac{2}{\pi} \left( 1 - \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos(z \sin \beta) \sin \beta d\beta \right) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \left( \frac{z \sin \beta}{2} \right) \sin \beta d\beta.$$

Ausgehend von der letzteren gelangt man aber sofort zu der obigen, wenn man den Fourier'schen Lehrsatz:

$$f(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(\alpha z) d\alpha \int_0^{\infty} f(\lambda) \sin(\alpha \lambda) d\lambda$$

auf die Function  $f(z) = H_1(z)/z$  anwendet und dabei berücksichtigt, dass:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin(\alpha \lambda) \cdot \sin^2 \left( \frac{\lambda \sin \beta}{2} \right)}{\lambda} d\lambda = \begin{cases} \frac{\pi}{4} & \text{für } \sin \beta > \alpha \\ 0 & \text{,, } \sin \beta < \alpha. \end{cases}$$

Aus den obigen Darstellungen folgert man die Reihenentwickelungen:

$$H_1(z) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n+1} \cdot \frac{z^{2n}}{(3 \cdot 5 \dots (2n-1))^2} \quad \text{und:}$$

$$H_1(z) = \frac{2}{\pi} \left( 1 + \frac{1}{z^2} - \frac{3}{z^4} + \dots \right) - \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos \left( z - \frac{\pi}{4} \right) \left\{ 1 + \frac{3 \cdot 5 \cdot 1}{2! (8z)^2} - \dots \right\} \\ + \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin \left( z - \frac{\pi}{4} \right) \left\{ \frac{3}{8z} - \frac{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 1 \cdot 3}{3! (8z)^3} + \dots \right\},$$

welche denjenigen für  $J_1(z)$  analog sind. Erstere Reihe convergirt für jeden Werth von  $z$ , letztere ist semiconvergent. Setzt man ferner der Bessel'schen Function  $J_0(z)$  entsprechend:

$$H_0(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(z \sin \beta) d\beta$$

und berücksichtigt die Relation:

$$\frac{\partial H_1(z)}{\partial z} = H_0(z) - \frac{1}{z} H_1(z),$$

so findet man aus (3) die Lage der Intensitäts-Maxima und Minima durch die Wurzeln der Gleichung:

$$3 H_1(2z) = 2z H_0(2z)$$

gegeben, welche mit wachsendem Abstand  $z$  sich mehr und mehr den Wurzeln der Gleichung:

$$\sin\left(2z - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi z}}$$

annähern. Da die Function  $H_1(z)$  wesentlich positiv ist, so können in diesem Fall keine absoluten Minima auftreten, was sich übrigens von selbst versteht.

Die Intensitätsvertheilung an einer geradlinig begrenzten homogenen Lichtscheibe, die sich nach einer Seite ins Unendliche erstreckt (Kreisscheibe von unendlich grossem Radius), ergibt sich nunmehr unmittelbar aus (3) durch Integration nach  $z$ . Offenbar hängt auch in diesem Fall die Intensität eines Punktes der Focalebene nur von dessen Abstand  $z$  von der geometrischen Begrenzung der Lichtscheibe ab. Je nachdem aber der Punkt innerhalb oder ausserhalb der Lichtscheibe liegt, haben wir hier zwei Fälle zu unterscheiden, die in einfacher Weise zusammenhängen. Bezeichnen wir nämlich mit  $I(+z)$  die Intensität im Abstände  $z$  ausserhalb der Lichtscheibe, mit  $I(-z)$  die Intensität im selben Abstand innerhalb der Lichtscheibe, und wählen die volle Intensität, welche die Scheibe in unendlicher Entfernung von der geometrischen Begrenzung besitzt, zur Einheit, so gilt die Beziehung:

$$I(+z) + I(-z) = 1,$$

welche ausspricht, dass die Summe der Intensitäten irgend zweier correspondirender Punkte, die in gleicher Entfernung, aber auf entgegengesetzten Seiten vom geometrischen Rande liegen, gleich ist der vollen Intensität. Insbesondere muss also die Randintensität genau die Hälfte der vollen Intensität betragen.

Wir brauchen deshalb nur die Intensität ausserhalb der



Scheibe in Betracht zu ziehen. Aus (3) geht aber für diesen Fall:

$$I(+z) = C \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{H_1(2z)}{z^2} dz$$

hervor, und die Constante  $C$  bestimmt sich, gemäss der von uns getroffenen Wahl der Intensitätseinheit, daraus, dass für  $z = 0$ ,  $I(+z) = 1/2$  wird. Wegen:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{H_1(2z)}{z^2} dz = \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \beta d\beta \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(2z \sin \beta)}{z} dz = \frac{\pi}{2}$$

hat man nun  $C = 1/\pi$  und folglich:

$$(4) \quad I(+z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{H_1(2z)}{z^2} dz = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{H_1(2z)}{z^2} dz$$

Einer weiteren Reduction scheint dies Integral nicht fähig zu sein; es muss also entweder durch die convergente oder semiconvergente Entwicklung von  $H_1(z)$  berechnet werden. Unter Zugrundelegung der ersteren findet man die rasch convergirende Reihe:

$$I(+z) = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{2n+1}{2n-1} \cdot \frac{2^{2n}}{(3 \cdot 5 \dots (2n+1))^2} z^{2n-1}.$$

Für grössere Argumente ist es dagegen bequemer, die semiconvergente Reihe zu benutzen, deren Anfangsglieder unmittelbar zu dem genäherten Ausdruck:

$$I(+z) = \frac{2}{\pi^2} \left( \frac{1}{z} + \frac{1}{12z^3} \right) - \frac{1}{2\pi^{3/2}} \cdot \frac{\cos\left(2z + \frac{\pi}{4}\right)}{z^{3/2}}$$

führen; derselbe ist auf anderem Wege bereits a. a. O. abgeleitet. Beschränkt man sich auf das erste Glied, so hat man:

$$I(+z) = \frac{2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{z} = \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{\lambda}{R \cdot z}$$

und damit folgenden Satz:

„In grösseren Entfernungen vom geometrischen Rande ist die Intensität umgekehrt proportional der Entfernung:

und dem Radius der Objectivöffnung. Die Intensitätscurve nähert sich daher einer Hyperbel, welche die Abscissenaxe (senkrecht zum Rande gedacht) zur Asymptote hat.“

Mit geringen Abänderungen lässt sich das obige Verfahren auch auf das allgemeinere Integral:

$$\int_z^\infty \frac{J_n(ax) \cdot J_n(bx)}{x \sqrt{x^2 - z^2}} dx$$

ausdehnen, wobei man von der allgemeineren Transformationsformel:

$$J_n(ax) \cdot J_n(bx) = \frac{x a^n b^n}{2^n \sqrt{\pi} \Gamma(n + \frac{1}{2})} \int_0^\pi \frac{J_n(x \sqrt{a^2 - 2ab \cos \psi + b^2})}{\sqrt{a^2 - 2ab \cos \psi + b^2}} \sin^{2n} \psi d\psi$$

Gebrauch machen kann. Für  $n = 1$  folgt hieraus in der nämlichen Weise wie oben:

$$(5) \int_z^\infty \frac{J_1(ax) \cdot J_1(bx)}{x \sqrt{x^2 - z^2}} dx = \frac{ab}{\pi z} \int_0^\pi \frac{\sin(z \sqrt{a^2 - 2ab \cos \psi + b^2})}{a^2 - 2ab \cos \psi + b^2} \sin^2 \psi d\psi.$$

Die rechte Seite kann nunmehr wieder in eine convergente Reihe nach geraden Potenzen von  $z$  entwickelt werden, und die Entwicklungscoefficienten lassen sich durch die vollständigen elliptischen Integrale  $K$  und  $E$  darstellen.

Wie leicht einzusehen, wird man auf das Integral (5) geführt, wenn man die oben besprochene Aufgabe für eine ringförmige Objectivöffnung verallgemeinern will. Unter der Annahme einer solchen Oeffnung geht nämlich der Intensitätsausdruck (1) in den folgenden über:

$$J = \frac{4}{(1 - p^2)^2} \cdot \frac{(J_1(z) - p J_1(pz))^2}{z^2}$$

wo  $z = 2\pi/\lambda \cdot R\zeta$ ,  $R$  den Radius der äusseren und  $pR$  den Radius der inneren Begrenzung des Ringes bedeutet. Demnach erhält man in diesem Fall an Stelle von (2) ein Integral, welches sofort aus (5) bestimmt werden kann.

Zum Schluss mag hier noch die auf p. 35 meiner Abhandlung gegebene Intensitätstabelle Platz finden, die auf 1 bis 2 Einheiten der letzten Decimale sicher ist.



Intensitätstabelle für eine geradlinig begrenzte  
Lichtscheibe.

$$I(-z) = 1 - I(+z).$$

$$z = \left( \frac{2\pi}{\lambda} R \sin 1'' \right) \cdot \frac{1}{\xi''}.$$

$z$	$I(+z)$	$z$	$I(+z)$	$z$	$I(+z)$	$z$	$I(+z)$
0,0	0,5000	2,0	0,1073	4,0	0,0528	9,0	0,0222
0,1	0,4730	2,1	0,0993	4,2	0,0506	9,4	0,0213
0,2	0,4461	2,2	0,0923	4,4	0,0484	9,8	0,0206
0,3	0,4195	2,3	0,0862	4,6	0,0459	10,2	0,0200
0,4	0,3934	2,4	0,0810	4,8	0,0434	10,6	0,0194
0,5	0,3678	2,5	0,0765	5,0	0,0410	11,0	0,0188
0,6	0,3424	2,6	0,0728	5,2	0,0389	11,4	0,0178
0,7	0,3187	2,7	0,0696	5,4	0,0369	11,8	0,0170
0,8	0,2955	2,8	0,0670	5,6	0,0353	12,2	0,0164
0,9	0,2732	2,9	0,0648	5,8	0,0339	12,6	0,0160
1,0	0,2521	3,0	0,0630	6,0	0,0328	13,0	0,0156
1,1	0,2321	3,1	0,0615	6,2	0,0319	13,4	0,0152
1,2	0,2132	3,2	0,0602	6,4	0,0311	13,8	0,0148
1,3	0,1956	3,3	0,0591	6,6	0,0305	14,2	0,0143
1,4	0,1793	3,4	0,0581	6,8	0,0299	14,6	0,0139
1,5	0,1642	3,5	0,0572	7,0	0,0293	15,0	0,0135
1,6	0,1504	3,6	0,0564	7,4	0,0280		
1,7	0,1379	3,7	0,0556	7,8	0,0264		
1,8	0,1265	3,8	0,0547	8,2	0,0248		
1,9	0,1163	3,9	0,0538	8,6	0,0233		

Pulkowa, August 1882.

**XIX. Ueber die elliptische Polarisation  
des reflectirt gebeugten Lichtes;  
von Walter König.**

Die Untersuchungen, die im Folgenden besprochen werden sollen, schliessen sich unmittelbar an diejenigen Arbeiten über Polarisation des gebeugten Lichtes an, welche die Herren Fröhlich und Réthy einst in diesen *Annalen* veröffentlicht haben. Die früheren Versuche über diesen Gegenstand — ich erinnere an die Arbeiten von Stokes<sup>1)</sup>. Holtz-

1) Stokes, Trans. of the Cambr. Phil. Soc. 9. p. 1. 1850.

mann<sup>1)</sup>, Lorenz<sup>2)</sup>, Quincke<sup>3)</sup> u. a. — waren zumeist in durchgehend gebeugtem Lichte angestellt worden und hatten zu keinem festen Ergebnisse geführt. Die Beobachtungen, die Hr. Fröhlich<sup>4)</sup> an Glasgittern im reflectirt gebeugten Lichte anstellte, liessen zum ersten mal mit voller Sicherheit eine sehr starke und sehr regelmässige Drehung der Polarisationsebene bei wechselnder Beugungsrichtung erkennen, nur dass der Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Beugungswinkel, der sich hier ergab, nicht mehr dem bekannten Stokes'schen Cosinusetze entsprach. Vielmehr befolgten diese Zahlen ein anderes, allgemeineres Gesetz, das von Hrn. Réthy<sup>5)</sup> aus der Theorie der Kugelwellen polarisirten Lichtes durch einfache Betrachtungen gewonnen wurde. Allein der Fall der geradlinigen Polarisation, der in diesen Arbeiten experimentell und theoretisch behandelt wurde, ist nur ein speciellerer Fall; im allgemeinen ist reflectirtes Licht elliptisch polarisirt, und wenn die Ellipticität bei Glasgittern noch so gering ist, dass sie vernachlässigt werden konnte, so tritt sie bei Gittern aus metallischem Material um so stärker hervor. Es entsteht daher die Frage, ob und wie diese elliptische Polarisation sich ändert mit dem Beugungswinkel, und ferner, wenn sich eine bestimmte Beziehung zwischen Beugungswinkel und Polarisationszustand ergeben sollte, ob für dieselbe aus der Theorie der Kugelwellen elliptisch polarisirten Lichtes eine Formel in ähnlicher Weise gewonnen werden kann, wie sie sich für die Fröhlich'schen Daten aus der Betrachtung geradlinig polarisirter Kugelwellen hat herleiten lassen. Auf die Lösung dieses Problems zielten die Arbeiten hin, die ich vornehmlich im Winter 1881/82 unter Leitung des Hrn. Geheimrath Helmholtz auf dem physikalischen Institute der hiesigen Universität unternommen habe.

Der Apparat, dessen ich mich zur Untersuchung des

1) Holtzmann, Pogg. Ann. 99. p. 446. 1856.

2) Lorenz, Pogg. Ann. 111. p. 315. 1860.

3) Quincke, Pogg. Ann. 149. p. 273. 1873.

4) Fröhlich, Wied. Ann. 1. p. 321. 1877.

5) Réthy, Wied. Ann. 11. p. 504. 1880.



reflectirt gebeugten Lichtes bediente, bestand aus einem grossen, horizontalen Theilkreise, der ein Collimatorrohr mit polarisirendem Nicol und ein Beobachtungsfernrohr mit Babinet'schen Compensator und analysirendem Nicol trug. Die Lage des Beobachtungsfernrohrs konnte am Horizontalkreis bis auf Secunden abgelesen werden; die Theilkreise der beiden Nicols liessen deren Stellungen bis auf Minuten bestimmen, und die Verschiebungen der Compensatorplatte konnten durch Schätzung bis auf den 1000. Theil einer Schraubenumdrehung gemessen werden. Als Lichtquelle musste in den meisten Fällen aus Mangel an Sonnenlicht Drummond'sches Kalklicht benutzt werden. Um bei gläsernen und photographirten Gittern die Reflexion an der hinteren Fläche der Glasplatte zu vermeiden, wurden derartige Gitter mit eben dieser Rückseite auf die Kathetenflächen rechtwinkliger Glasprismen mittelst Canadabalsams aufgekittet.

Die Justirung des Apparates, die Bestimmung der Nullpunkte der beiden Nicols und des Compensators und die Einstellung der Gitter auf dem Tischchen des Apparates erfolgte nach bekannten Methoden. Der Theilungswerth des Compensators aber, d. h. die Grösse derjenigen Verschiebung des beweglichen Prismas, welche einen Gangunterschied von einer ganzen Wellenlänge zwischen den beiden Componenten des hindurchgehenden Lichtstrahls hervorrief, musste für jede Stelle in den Beugungsspectren, deren Phasendifferenz gemessen werden sollte, besonders bestimmt werden, da er für verschiedene Farben zu sehr differirte, als dass man etwa einen gemeinsamen Mittelwerth hätte benutzen können. Dies geschah nun, entweder indem die einer Wellenlänge Verzögerung entsprechende Verschiebung in jedem einzelnen Falle einfach ausgemessen wurde; oder der Theilungswerth wurde nur für eine Lichtgattung — und zwar in diesem Falle für Natronlicht — durch vielfach wiederholte Einstellungen mit möglichster Genauigkeit bestimmt, und aus diesem einen Werthe alle übrigen durch Rechnung abgeleitet, nach folgenden Formeln, die ich Billet's<sup>1)</sup> *Traité d'optique* entlehne. Bedeutet  $\lambda$  die Wellen-

1) Billet, *Traité d'opt.* 2. p. 32. 1859.

länge,  $\alpha$  den Prismenwinkel,  $n_o$  und  $n_e$  die Brechungsquotienten des Quarzes, so ist der Theilungswerth, ausgedrückt in derjenigen Einheit, in der die Wellenlängen gegeben sind:

$$\gamma = \frac{\lambda}{(n_o - n_e) \operatorname{tg} \alpha}.$$

Wenn man den absoluten Werth der Theilung, welche die Verschiebungen misst, nicht kennt, so muss man  $\gamma = m \cdot g$  einführen, wo  $g$  die Verschiebung bedeutet, ausgedrückt in der Einheit der Theilung, und  $m$  den Reductionsfactor. Bezeichnet man endlich  $m \cdot \operatorname{tg} \alpha = c$  als die zu ermittelnde Constante des Compensators, so ist:

$$g = \frac{\lambda}{(n_o - n_e) c}.$$

Dabei sind  $n_o$  und  $n_e$  als Functionen von  $\lambda$  nach den Dispersionsformeln für den Quarz zu berechnen. Ich habe mich dabei stets derjenigen Formeln bedient, welche v. d. Willigen<sup>1)</sup> für den Quarz gefunden hat, wonach:

$$n_o - n_e = -0,008\,534 - 27145\,\lambda^{-2} + 356\,328\,(10)^6\,\lambda^{-4} - 2931\,(10)^{15}\,\lambda^{-8},$$

wenn als Einheit für die Wellenlänge der zehnmillionste Theil eines Millimeters genommen wird. Hat man nun zunächst für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda'$  den Theilungswerth  $g'$  gemessen, so berechnet man  $n'_o - n'_e$  und daraus:

$$c = \frac{\lambda'}{g' (n'_o - n'_e)}.$$

Mit diesem Werthe von  $c$  lässt sich dann  $g$  für jede beliebige Wellenlänge berechnen, und andererseits findet man die Wellenlänge für eine beliebige zu untersuchende Stelle eines beliebigen Spectrums durch die bekannte Formel:

$$\lambda = \frac{\sin(i + \delta) - \sin i}{\pm \nu} b,$$

worin  $\nu$  die Ordnungszahl des Spectrums,  $b$  die Gitterbreite,  $i$  den Einfallswinkel und  $\delta$  den Beugungswinkel bedeutet.

Nach diesen einleitenden Schritten begannen die eigentlichen Messungen. Dabei wurde dem Collimator Nicol stets das Azimuth  $45^\circ$  ertheilt; das Gitter wurde unter einen

1) v. d. Willigen, aus den „Fortschr. d. Phys.“ 25. p. 285. 1869.



geeigneten Winkel zum einfallenden Strahle gestellt und darauf die Verschiebungen der Interferenzstreifen im Compensator und die Lagen des analysirenden Nicols für mehrere Stellen in jedem der reflectirten Beugungsspectra gemessen. Für das direct reflectirte Licht geschahen diese Bestimmungen in Natronlicht. Jede Einstellung wurde zehnmal hintereinander wiederholt und dann das arithmetische Mittel aus diesen zehn gleichwerthigen Daten genommen. Eine Prüfung der Genauigkeit, die diesen so gewonnenen Zahlen beizulegen wäre, ergab für die Azimuthbestimmungen kein günstiges Resultat. Die Unsicherheit dieser Messungen war vielmehr gross zu nennen im Vergleich zu den an sich geringfügigen Aenderungen, welche die Azimuthe gerade innerhalb desjenigen Bereichs des Beugungsfeldes, in welchem Phasenunterschiede der Componenten bemerkbar sind, zu erfahren scheinen. Aus diesem Grunde wurde das Hauptaugenmerk auf die Ermittlung der Phasenunterschiede gerichtet, die zu weit brauchbareren Resultaten führte. Hier betrug der mittlere Fehler bei der Messung der Verschiebung des Interferenzstreifens noch nicht 0,005 einer Wellenlänge, und von dem anderen, bedeutend grösseren Fehler, der dem bei der Berechnung des Phasenunterschiedes angewandten Theilungswerthe  $g$  anhaften konnte, ging immer nur ein Bruchtheil, und zwar höchstens die Hälfte, in die Rechnung ein, sodass der ganze mögliche Fehler in der Bestimmung der Phasendifferenz zwischen 0,005 und 0,016 einer Wellenlänge angenommen werden konnte. Zur richtigen Beurtheilung der Differenzen, die sich später zwischen Beobachtung und Berechnung ergeben werden, ist es nöthig, die Phasendifferenzen bis auf Tausendstel anzugeben, wenn auch nach dem eben Gesagten streng genommen nur die beiden ersten Stellen der Berücksichtigung werth sind.

Die Ergebnisse der Messungen sind nun, nach der Natur der reflectirenden Mittel geordnet, folgende:

#### I. Reflexion an Glas.

Die Versuche mit einem in Glas geritzten Gitter von Wanschaff, dessen Gitterbreite zu 0,01 mm angegeben war,

führten zu den gleichen Resultaten, wie sie Hr. Ditscheiner<sup>1)</sup> bei Behandlung desselben Gegenstandes an Glasgittern erhalten hatte. Besaßen die Componenten des direct reflectirten Strahles einen Phasenunterschied von ungefähr einer Viertelwellenlänge, so zeigten die positiven Beugungsbilder gar keinen, die negativen einen Phasenunterschied gleich einer halben Wellenlänge. Betrug andererseits die Phasendifferenz im ungebeugten Strahle 0, resp.  $\frac{1}{2}\lambda$ , so fand in einem Spectrum negativer, resp. positiver Ordnung scheinbar ein Sprung der Phasendifferenz von 0 auf  $\frac{1}{2}\lambda$  statt. Ich sage „scheinbar“, weil das gebeugte Licht in der Nähe dieser Stelle von dem analysirenden Nicol so stark ausgelöscht wurde, dass es unmöglich war, zu entscheiden, ob thatsächlich der Uebergang von 0 auf  $\frac{1}{2}\lambda$  sprungweise oder innerhalb einer sehr kleinen Strecke stetig erfolgte. Auch über den Verlauf der Intensitätsverhältnisse wurde dasjenige bestätigt gefunden, was Hr. Ditscheiner in dem citirten Aufsätze darüber festgestellt hat, ohne dass es möglich gewesen wäre, speciellere Resultate zu gewinnen.

Ausserdem wurden Untersuchungen an bestäubten Glasflächen angestellt. Um die Erscheinungen möglichst rein zu erhalten, wurde die Fläche eines Prismas als reflectirende Fläche benutzt und mit Lycopodiumsamen bestäubt. In dem weisslichen Lichtschein, der sich um das direct reflectirte Licht bildet, wurden folgende Messungen gemacht:

1) $i = 58^{\circ} 34' 34''$ .				2) $i = 56^{\circ} 27' 4''$			
$\delta = +0^{\circ} 59' 20''$	$\varphi = 4^{\circ} 13'$	$A = 0,175$		$\delta = +0^{\circ} 56' 27''$		$A = 0,300$	
0 0 0	2 58	0,228		0 0 0		0,369	
-1 0 0	6 54	0,287		-1 0 0		0,387	

Die Phasendifferenzen  $A$  nehmen stetig zu, wenn man durch das direct reflectirte Licht hindurch von positiven zu negativen Beugungsrichtungen überging, und wie bei der directen Reflexion an Glas in der Nähe des Polarisationswinkels sehr geringen Aenderungen des Einfallswinkels grosse Aenderungen der Phasendifferenzen entsprechen, so wuchs auch hier bei geringer Drehung der Beobachtungsrichtung der

1) Ditscheiner, Wien. Ber. 60. (2) p. 567. 1869.



Werth von  $\Delta$  um Bedeutendes. Nähme man an, dass er in gleichem Maasse weiter wüchse, so würde er für Beugungswinkel von  $5$  und  $6^\circ$ , wie sie bei dem Glasgitter vorkamen, auf der einen Seite gleich Null, auf der anderen schon nahe gleich  $\frac{1}{2}\lambda$  sein, und es wäre erklärlich, warum bei dem Glasgitter von der elliptischen Polarisation des ungebeugten Strahles in den Beugungsspectren nichts zu spüren war – wenn anders für diese beiden, äusserlich so verschiedenartigen Erscheinungen das gleiche Princip als gültig angenommen werden darf.

## II. Reflexion an einer Silber-Collodium-Fläche.

Die erfolgreichsten und darum auch die zahlreichsten Messungen wurden an einem photographirten Gitter angestellt (Copie eines Nobert'schen Gitters, verfertigt von Lord Rayleigh), welches 3001 Striche auf einem Pariser Zoll enthalten sollte; genauer wurde seine Gitterbreite zu  $0,009\,036$  mm bestimmt. Die charakteristischsten und zuverlässigsten dieser Beobachtungsreihen werden weiter unten im Zusammenhange mit der Berechnung ausführlich mitgetheilt werden. Hier will ich über die an diesem Gitter gewonnenen Ergebnisse nur Folgendes im allgemeinen bemerken.

Die elliptische Polarisation machte sich in einem bestimmten, bei mittleren Einfallswinkeln etwa  $50^\circ$  umfassenden Theile des Beugungsfeldes bemerkbar. Innerhalb dieses Bereiches zeigten die Intensitätsverhältnisse keine sehr bedeutenden Unterschiede; die Zahlen gingen zum Theil unregelmässig durch einander, und nur soviel war im ganzen ersichtlich, dass die Azimuthe sanken bis in die Nähe derjenigen Richtung, für welche  $\Delta = \frac{1}{2}\lambda$  war, und jenseits derselben wieder zunahmen. Ausserhalb des Bereichs der elliptischen Polarisation waren die Aenderungen der Azimuthe stärker, und hier führten die Messungen direct zu dem gleichen Resultate, welches Hr. Fröhlich an Glasgittern erhalten hat, dass nämlich die Azimuthe des gebeugten Lichtes annähernd so gross sind, als ob das Licht nach der betreffenden Richtung direct reflectirt worden wäre.

Dieser für die Aenderungen des Intensitätsverhältnisses

geltende Satz erfährt nun durch die genaue Ausmessung der Phasenunterschiede eine bemerkenswerthe Erweiterung. Denn es zeigt sich — wie eine Vergleichung der Tabellen<sup>1)</sup>, besonders eine in graphischer Form deutlich erkennen lässt —, dass auch die Werthe der  $\Delta$  annähernd so gross sind, wie sie in demjenigen direct reflectirten Strahle sein würden, der mit der Verlängerung des einfallenden Strahles denselben Winkel  $k = \pi - (2i + \delta)$  bildet, wie der gebeugte Strahl.

Zur Vervollständigung der Tabellen muss ich noch hinzufügen, dass wenn man über die Grenzen, innerhalb deren sich die  $\delta$  in den mitgetheilten Beobachtungen bewegen, hinausging, die Phasendifferenzen annähernd constant blieben, und zwar gleich 0 für grössere positive, gleich  $\frac{1}{2}\lambda$  für grössere negative Beugungswinkel, und ferner, dass für ungefähr die gleichen Werthe von  $k$  die elliptische Polarisation sich stets auch unter anderen Einfallswinkeln zeigte, ganz unabhängig davon, ob das direct reflectirte Licht geradlinig oder elliptisch polarisirt war. Die  $\Delta$  waren nur unter anderen Einfallswinkeln wegen der Uebereinanderlagerung verschiedener Farben nicht gut zu messen. Dies in Rechnung gesetzt, kann man also allgemein sagen: In der durch Reflexion vom Gitter ausgesandten Lichtbewegung findet unter jedem Einfallswinkel ein allmähliches Wachsen des Phasenunterschiedes von 0 auf  $\frac{1}{2}\lambda$  statt, je mehr man sich von der Richtung der Verlängerung des einfallenden Strahles entfernt. Der Verlauf der Phasendifferenzen ist allerdings kein durchweg regelmässiger; es wird sogar das beständige Wachsen der  $\Delta$  zuweilen durch ein locales Sinken unterbrochen. Allein derartige Unregelmässigkeiten werden offenbar zu erwarten sein, sobald die Messungen nicht in homogenem Lichte, sondern, wie die vorliegenden, an Strahlen der verschiedensten Wellenlängen angestellt worden sind. Denn die Phasendifferenzen des gebeugten Lichtes stehen, wie die Beobachtungen unzweideutig erweisen, mit den polarisirenden Eigenschaften der reflectirenden Fläche in engstem Zusammenhange; diese aber

1) vgl. p. 1033—1035.



sind verschieden für Licht von verschiedener Wellenlänge. Dieser Umstand wäre in Verbindung mit den möglichen Beobachtungsfehlern ausreichend, um die in dem Verlauf der  $\Delta$  auftretenden Unregelmässigkeiten zu erklären. In ganzen sind die Abweichungen doch nur geringfügig, und das Wachsen der Phasendifferenzen von 0 bis  $\frac{1}{2}\lambda$  ist zum mindesten für jede einzelne Farbe klar und deutlich in den unten mitgetheilten Resultaten ausgesprochen.

### III. Reflexion an einer Metallfläche.

Ausser dem gläsernen und dem photographirten Gitter stand mir noch ein in Spiegelmetall geritztes Gitter zu Gebote (getheilt von Chapman mittelst der Theilmaschine von Rutherford), welches 17296 Intervalle auf 1 Zoll enthalten sollte; doch ergab eine genauere Messung eine etwas geringere Gitterbreite, als sie hieraus folgen würde, nämlich  $b = 0,001\,470$  mm. Diese Kleinheit der Oeffnung machte das Gitter für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung wenig geeignet. Denn es beugte das Licht zu stark, und infolgedessen konnte eine Farbe immer nur an wenigen, weit voneinander entfernten Stellen des Beugungsfeldes ausgemessen werden. Sobald man aber weisses Licht anwandte und die Untersuchung auf verschiedene Theile der Beugungsspectra ausdehnte, so trat jene oben besprochene Abhängigkeit der Reflexionsconstanten der Gitterfläche von der Wellenlänge hier bei der reinen Metallfläche noch weit stärker und störender hervor, als oben bei dem photographirten Gitter. Dies werden folgende Messungen beweisen:

$\delta$			$k = \pi - (2i + \delta)$			$\lambda$	$\varphi$		$\Delta$
1) $i = 30^\circ$ .									
-43°	17'	26"	76°	42'	34"	672,9	50°	56'	0,306
41	17	26	78	42	34	657,3	49	25	0,317
39	0	0	81	0	0	637,4	47	53	0,315
37	—	—	83	—	—	618,1	44	17	0,317
35	—	—	85	—	—	597,3	41	5	0,322
33	—	—	87	—	—	574,8	36	54	0,333
31	—	—	89	—	—	550,7	32	44	0,363
29	—	—	91	—	—	525,0	29	55	0,396
0	—	—	120	—	—	589,7	48	17	0,500

$\delta$			$k = \pi - (2i + \delta)$			$\lambda$	$\varphi$	$\Delta$
2) $i = 80$								
0	0	0''	20°	0'	0''	589,7	36° 50'	0,126
-36	13	46	56	13	46	430,8	41 36	0,324
39	10	2	59	10	2	486,5	46 14	0,322
40	48	6	60	48	6	518,6	53 21	0,315
44	17	2	64	17	2	589,5	55 43	0,304
46	3	44	66	3	44	627,0	58 42	0,310
61	9	36	81	9	36	486,5	46 28	0,370
63	46	56	83	46	56	518,6	49 1	0,365
69	28	14	89	28	14	589,5	56 24	0,357
72	25	49	92	25	49	627,0	56 59	0,359

Die erste dieser Tabellen zeigt ein stetiges Zunehmen der Phasendifferenz, je grösser der Winkel  $k$  wird, d. h. je mehr man sich von der Richtung der Verlängerung des einfallenden Strahles entfernt; in der zweiten dagegen sinken die Phasendifferenzen mit wachsendem  $k$  innerhalb jedes Spectrums, wachsen aber für jede einzelne Farbe vom ersten Spectrum zum zweiten. Zur Erklärung dieser Erscheinung genügte die Annahme, dass die Aenderung der Phasendifferenzen mit wachsendem  $k$  um so schneller vor sich gehe, je kleiner die Wellenlänge des angewandten Lichtes ist. Dann ist leicht einzusehen, dass die Werthe der  $\Delta$  innerhalb eines Spectrums sinken können, wenn man, wie bei den negativen Spectren unter 2), mit wachsendem  $k$  von dem violetten Ende zum rothen wandert, während bei umgekehrter Farbenfolge, wie sie bei dem positiven Spectrum unter 1) statt hat, eine regelmässige Zunahme der  $\Delta$  zu erwarten wäre.

Um nun aber den Verlauf der Phasendifferenzen im allgemeinen noch genauer festzustellen, abgesehen von den feineren Modificationen, welche durch die Verschiedenheit der Wellenlängen bedingt sind, wurden noch einige Versuche mit Natronlicht ausgeführt, das bei weiter Oeffnung des Spaltes hinreichend starke Beugungsbilder gab, um die Interferenzstreifen im Compensator deutlich hervortreten zu lassen.

$\delta$			$k$			$\varphi$	$\Delta$
$i = 20^{\circ}$							
$+28^{\circ}$	$0'$	$15''$	$111^{\circ}$	$59'$	$45''$	$33^{\circ} 11'$	0,444
0	0	0	140	0	0	53 32	0,500



$\delta$	$k$	$\varphi$	$\Delta$
$i = 35^\circ$			
+42° 5' 40"	67° 54' 20"	44° 18'	0,280
0 0 0	110 0 0	46 8	0,478
-25 4 18	135 4 18	45 14	0,480
$i = 55^\circ$			
0° 0' 0"	70° 0' 0"	32° 33'	0,397
-30 17 33	100 17 33	44 53	0,393
54 2 11	124 2 11	46 8	0,436
77 36 13	147 36 13	46 47	0,454
$i = 70^\circ$			
0° 0' 0"	40° 0' 0"	29° 8'	0,226
-37 25 0	77 25 0	51 25	0,343
62 6 20	102 6 20	53 10	0,400
85 17 47	125 17 47	54 51	0,427
$i = 85^\circ$			
0° 0' 0"	10° 0' 0"	41° 47'	0,062
-48 29 11	58 29 11	57 25	0,282

Mit Ausnahme einer einzigen kleinen Abweichung zeigen diese Zahlen für steigende Werthe von  $k$  ein beständiges Wachsen der  $\Delta$  zwischen 0 und  $\frac{1}{4}\lambda$ , und wie sich im direct reflectirten Lichte die Phasendifferenzen nur wenig mit dem Einfallswinkel ändern, so geschieht auch hier die Zunahme des Phasenunterschiedes mit ausserordentlicher Langsamkeit. Aber für dieses Gitter bei so grossen Beugungswinkeln gilt jener Satz nicht mehr, welcher am photographirten Gitter die Werthe der  $\Delta$  angenähert ausgedrückt hatte; die Phasendifferenzen des gebeugten Lichtes sind hier nicht mehr eben so gross, sondern durchweg kleiner, als sie sein würden, wenn das Licht nach der betreffenden Richtung direct reflectirt worden wäre. Auch die Azimuthe  $\varphi$  wachsen mit  $k$ ; doch lässt sich aus den wenigen zerstreuten Messungen nicht ersehen, ob ihr Verlauf ein ähnlicher ist, wie bei dem photographirten Gitter, ob sie z. B. in der Nähe der Richtung, für die  $\Delta = \lambda/4$  ist, auf ein Minimum herabsinken. Aber ein anderes muss ich noch hierbei bemerken: Die Azimuthe zeigen zum grossen Theil eben jene Eigenschaft, welche schon Hr. Fröhlich<sup>1)</sup> an einem Gitter von gleicher Beschaffenheit im direct reflectirten Lichte beobachtet hat; bei

1) Fröhlich, Wied. Ann. 13. p. 133. 1881.

kleinen Einfallswinkeln hat er nämlich die Azimuthe des reflectirten Lichtes grösser gefunden als die des einfallenden Lichtes. Die obigen Tabellen zeigen, dass diese Erscheinungen auch im gebeugten Lichte wiederkehren, ja, dass es unter jedem Einfallswinkel Beugungsrichtungen gibt, für welche die  $\varphi$  solche ungewöhnlichen Werthe besitzen, selbst dann, wenn im direct reflectirten Lichte, wie für  $i = 70^\circ$ , das Intensitätsverhältniss weit geringere Werthe hat. Auch hierin spricht sich also wieder aus, wie verwandt die Polarisationerscheinungen, die man für einen beliebigen, constanten Einfallswinkel im reflectirt gebeugten Lichte beobachtet, denjenigen sind, die für veränderliche Einfallswinkel im direct reflectirten Lichte bereits bekannt sind.

In diesem Zusammenhange wäre endlich noch einiger Versuche mit einer bestäubten Metallfläche zu gedenken. Die Resultate, die ich an der mit Lycopodiumsamen fein bestreuten Oberfläche eines Silberspiegels erhielt, unterscheiden sich von denen an der bestäubten Glasfläche nur nach Maassgabe der verschiedenen Polarisationsfähigkeit der reflectirenden Flächen:

$i = 70^\circ$			$i = 73^\circ 11' 34''$		
$\delta = +3^\circ 24' 4''$	$\varphi = 43^\circ 51'$	$A = 0,238$	$\delta = +2^\circ 37' 49''$	$\varphi = 43^\circ 13'$	$A = 0,218$
0 0 0	43 46	0,284	0 0 0	43 45	0,257
-4 5 30	44 28	0,295	-2 57 50	45 39	0,261

Dies die Beobachtungen. Die gemeinsamen Resultate, zu denen sie führen, lassen sich nun folgendermassen zusammenfassen:

1) Unter jedem Einfallswinkel findet im reflectirt gebeugten Lichte eine Zunahme der Phasendifferenz von 0 auf  $\frac{1}{2}\lambda$  statt, wenn man in der Richtung von den positiven zu den negativen Beugungsspectren in der Beugungsebene entlang wandert.

2) Zwischen direct reflectirtem und reflectirt gebeugtem Lichte ist dabei kein Unterschied; die Phasendifferenz des ersteren fügt sich einfach als Durchgangswerth in die stetig von 0 bis  $\frac{1}{2}\lambda$  aufsteigende Reihe der  $A$  ein.

3) Die Schnelligkeit der Aenderung der Phasenunterschiede, d. h. die Grösse des Bogens, den man durchlaufen



muss, um von Werthen der  $\Delta$  nahe gleich 0 zu den Werthen nahe gleich  $\frac{1}{2}\lambda$  zu gelangen, ist von der Natur der reflectirenden Fläche abhängig und annähernd ebenso gross, wie die Schnelligkeit, mit der für die betreffende Fläche die Phasenunterschiede im direct reflectirten Lichte bei variablem Einfallswinkel von 0 auf  $\frac{1}{2}\lambda$  wachsen, z. B. fast sprunghaft für Glas-, sehr langsam für Metallreflexion.

4) Aehnliches gilt von dem Intensitätsverhältniss der Componenten; auch dieses steht in engstem Zusammenhange mit den Eigenschaften der reflectirenden Fläche und zeigt unter jedem Einfallswinkel einen ähnlichen Verlauf, wie bei variablem Einfallswinkel im direct reflectirten Lichte.

Es entsteht nun die Frage, ob die soeben beschriebenen Thatsachen sich mit Hülfe der Theorie der Kugelwellen elliptisch polarisirten Lichtes in gleicher Weise erklären lassen, wie die Fröhlich'schen Daten aus den Gesetzen geradlinig polarisirter Kugelwellen erklärt worden sind. In Kürze will ich die Ableitung der Formeln, um die es sich hier handelt, andeuten.

Versteht man unter  $u, v, w$  die Componenten der Verdrückung eines Aethertheilchens zur Zeit  $t$ , so lauten die Differenzialgleichungen der Lichtbewegung in homogenen, isotropen Mitteln:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \Delta u; & \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = a^2 \Delta v; & \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = a^2 \Delta w, \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichungen lässt sich in der Form ansetzen:

$$(2) \quad u = \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z}; \quad v = \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x}; \quad w = \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y},$$

wo  $U, V, W$  Functionen sind, die den Gleichungen zu genügen haben:

$$(3) \quad \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = a^2 \Delta U; \quad \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = a^2 \Delta V; \quad \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = a^2 \Delta W,$$

und speciell für Kugelwellen nach dem Typus  $1/r \cdot f(r - at)$  zu bilden sind. Hr. Réthy stellt nun in dem öfters citirten Aufsätze zwei Lösungen dieses Gleichungssystems auf, welche

beide Kugelwellen geradlinig polarisirten Lichtes darstellen. In ihrer allgemeinsten Form lauten diese Lösungen:

$$(4) \quad U = \frac{A}{r} \cos \vartheta; \quad V = \frac{B}{r} \cos \vartheta; \quad W = \frac{C}{r} \cos \vartheta;$$

und die zweite:

$$(5) \quad \begin{cases} U = \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z}; & V = \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x}; & W = \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} \\ U' = \frac{A}{r} \sin \vartheta; & V' = \frac{B}{r} \sin \vartheta; & W' = \frac{C}{r} \sin \vartheta, \end{cases}$$

wobei  $\vartheta$  in beiden Fällen für  $2\pi(r/\lambda - t/T + \delta)$  gesetzt ist. Bei der ersten Form stehen die Schwingungen selbst, bei der zweiten die Normalen der Schwingungsebenen senkrecht auf einer bestimmten Richtung, die Hr. Réthy die „Polaraxe“ nennt. Von beiden Formen aus gelangt man zu Kugelwellen elliptisch polarisirten Lichtes, indem man die Argumente  $\vartheta$  in den verschiedenen Functionen der obigen Gleichungssysteme sich um gewisse constante Grössen voneinander unterscheiden lässt. Man erhält so als erste Form:

$$(6) \quad U = \frac{A}{r} \cos(\vartheta + \alpha); \quad V = \frac{B}{r} \cos(\vartheta + \beta); \quad W = \frac{C}{r} \cos(\vartheta + \gamma).$$

Jedes Aethertheilchen beschreibt hier eine Ellipse in der Tangentialebene der Kugelwelle. Um nun zu finden, wie sich die Schwingungen ändern innerhalb der Beugungsebene, d. h. innerhalb einer durch den Mittelpunkt der Kugelwellenfläche gelegten Ebene, denke ich mir für jeden Strahl, der in dieser Ebene liegt, die Schwingung in zwei Componenten zerlegt, von denen die eine ( $u'$ ) in der Beugungsebene schwingt, die andere ( $v'$ ) senkrecht zur Beugungsebene. Diese Componenten lassen sich darstellen in der Form:

$$(7) \quad u' = R \cos \omega \sin(\vartheta + A'); \quad v' = R \sin \omega \sin(\vartheta + A''),$$

und daraus ergeben sich dann die üblichen Bestimmungsstücke der Bahnellipse, nämlich das Intensitätsverhältniss  $\tan^2 \omega$  und die Phasendifferenz  $A = A'' - A'$ . Berechnet man nun diese Stücke, indem man das Gleichungssystem (6) in die Gleichungen (2) einführt, so ergeben sich folgende Werthe für dieselben:



1) Für das Intensitätsverhältniss:

$$\operatorname{tg}^2 \omega = \mathfrak{L}^2 \cos^2 \delta + \mathfrak{M}^2 \sin^2 \delta - 2 \mathfrak{N} \sin \delta \cos \delta,$$

wo:

$$(8) \quad \begin{cases} \mathfrak{L}^2 = \frac{A^2}{B^2} \cos^2 i + \frac{C^2}{B^2} \sin^2 i - 2 \frac{A}{B} \cos i \frac{C}{B} \sin i \cos (\gamma - \alpha) \\ \mathfrak{M}^2 = \frac{A^2}{B^2} \sin^2 i + \frac{C^2}{B^2} \cos^2 i + 2 \frac{A}{B} \sin i \frac{C}{B} \cos i \cos (\gamma - \alpha) \\ \mathfrak{N} = \frac{A^2 - C^2}{2 B^2} \sin 2i + \frac{A C}{B^2} \cos (\gamma - \alpha) \cos 2i; \end{cases}$$

bedeutet  $\varphi$  das durch Ausgleich der Phasendifferenz erhaltene Polarisationsazimuth, so ist, je nachdem das Licht in der Polarisationssebene schwingt oder senkrecht zu ihr,

$$\begin{cases} \text{(I)} & \operatorname{tg}^2 \varphi \text{ oder} \\ \text{(II)} & \operatorname{ctg}^2 \varphi \end{cases} = \mathfrak{L}^2 \cos^2 \delta + \mathfrak{M}^2 \sin^2 \delta - 2 \mathfrak{N} \sin \delta \cos \delta.$$

2) Für die Phasendifferenz:

$$\text{(III)} \quad \operatorname{tg} A = \frac{a - b \operatorname{tg} \delta}{c - d \operatorname{tg} \delta},$$

wo:

$$(9) \quad \begin{cases} a = A \sin (\alpha - \beta) \cos i + C \sin (\beta - \gamma) \sin i \\ b = -A \sin (\alpha - \beta) \sin i + C \sin (\beta - \gamma) \cos i \\ c = A \cos (\alpha - \beta) \cos i - C \cos (\beta - \gamma) \sin i \\ d = -A \cos (\alpha - \beta) \sin i - C \cos (\beta - \gamma) \cos i. \end{cases}$$

Zu entsprechenden Gleichungen führt die zweite Form der elliptisch polarisirten Kugelwellen:

$$(10) \quad \begin{cases} U = \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z}; & V = \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x}; & W = \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} \\ U' = \frac{A}{r} \sin (\vartheta + \alpha); & V' = \frac{B}{r} \sin (\vartheta + \beta); & W' = \frac{C}{r} \sin (\vartheta + \gamma). \end{cases}$$

Hier ist:

$$\operatorname{ctg}^2 \omega = \mathfrak{L}^2 \cos^2 \delta + \mathfrak{M}^2 \sin^2 \delta - 2 \mathfrak{N} \sin \delta \cos \delta \quad \text{und:}$$

$$\operatorname{tg} A = - \frac{a - b \operatorname{tg} \delta}{c - d \operatorname{tg} \delta}.$$

Also ist in diesem Falle das Gesetz der Aenderung des Intensitätsverhältnisses durch die Gleichung (I) ausgedrückt für die Annahme, dass das Licht senkrecht zur Polarisationssebene schwinde, durch die Gleichung (II) für den entgegengesetzten Fall. Der Ausdruck für  $\operatorname{tg} A$  ist bis auf das Vorzeichen mit dem für die erste Form gefundenen identisch; die Aenderungen der Phasendifferenzen erfolgen hier also in

entgegengesetztem Sinne, sonst aber nach dem gleichen Gesetze wie bei der ersten Art von Kugelwellen. Da der Unterschied zwischen plus und minus rein conventioneller Natur ist, so kann man das Ergebniss dieser theoretischen Betrachtungen dahin zusammenfassen, dass die Formeln (I) und (III), resp. (II) und (III), eine Lichtbewegung als die einer elliptisch polarisirten Kugelwelle charakterisiren, und es bliebe nun zu erörtern, ob durch eines dieser Gleichungspaare die oben ausführlich beschriebenen Erscheinungen thatsächlich dargestellt werden. Von einer Prüfung der Intensitätsformeln (I) oder (II) kann freilich bei dem wenig charakteristischen Verhalten der Azimuthe und der Unsicherheit ihrer Bestimmung nicht die Rede sein, wenn auch nach dem, was Hr. Réthy für geradlinig polarisirtes Licht bewiesen hat, ein Schluss zu Gunsten der Formel (I) sehr nahe läge. Aber hinsichtlich der Phasendifferenzen ist eine genauere Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung möglich.

Zunächst will ich die Gleichung (III) auf eine andere Form bringen, welche den Verlauf der Phasendifferenzen leichter überblicken lässt. Ich führe ein:

$$\begin{aligned} a &= S' \sin \epsilon'; & b &= S' \cos \epsilon'; & \frac{S'}{S''} &= S, \\ c &= S'' \sin \epsilon''; & d &= S'' \cos \epsilon''; \end{aligned}$$

Dann ist:  $\operatorname{tg} A = S \frac{\sin(\delta - \epsilon')}{\sin(\delta - \epsilon'')}.$

Für eine gewisse Strahlenrichtung  $\delta = \epsilon''$  ist die Phasendifferenz  $A$  gleich  $\pm \frac{1}{2}\pi$  oder  $\pm \frac{1}{2}\lambda$ , und nimmt man z. B.  $\epsilon'' > \epsilon'$ , so kann man sagen, die Phasendifferenzen steigen von 0 über  $\pm \frac{1}{2}\lambda$  auf  $\pm \frac{1}{2}\lambda$ , wenn  $\delta$  von  $\epsilon'$  über  $\epsilon''$  bis  $\epsilon' + \pi$  wächst. Dieses Verhalten zeigt nun aber gerade das reflectirt gebeugte Licht; auch hier gibt es eine Richtung, für die  $A = \frac{1}{2}\lambda$  ist — man könnte sie die Hauptbeugungsrichtung nennen —, und während die  $A$  von der einen Seite her bis zu diesem Werthe allmählich aufsteigen, gehen sie nach der anderen Richtung hin über ihn hinaus und wachsen bis  $\frac{1}{2}\lambda$ . Auch die Thatsache, dass die Aenderung der Phasenunterschiede bei verschiedenen Mitteln mit sehr verschiedener Schnelligkeit erfolgt, lässt sich mit der Theorie ohne Schwierigkeit vereinigen. Denn die Constanten  $S$ ,  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$



hängen von den Constanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  ab, diese aber offenbar wiederum von der Art der elementaren Lichtbewegung in der Gitterfläche, also einerseits von dem Einfallswinkel und dem Azimuth des einfallenden Strahles, andererseits von der Natur des reflectirenden Mittels. Sind die Verhältnisse z. B. dergestalt, dass  $S$  unter allen Einfallswinkeln sehr kleine Werthe hat, so wird sich die Phasendifferenz fast sprungsweis von 0 auf  $\frac{1}{2}\lambda$  ändern, indem diejenigen Strahlenrichtungen, die einen merklichen Phasenunterschied besitzen, an den Werth  $\delta = \varepsilon''$  von beiden Seiten sehr nahe heranrücken werden; dieser Fall entspräche dem, was sich bei der Beugung durch Reflexion an Glasflächen ergeben hat. Für das photographirte Gitter würde man grössere Werthe von  $S$  und noch grössere für die Reflexion an reinen Metallgittern annehmen müssen. So weit im allgemeinen; aber die angestellten Untersuchungen ermöglichen auch eine ganz specielle Prüfung der Formel (III). Zwar muss man dabei von den Beobachtungen am Glas- und am Metallgitter absehen; aber die an dem photographirten Gitter gewonnenen Zahlenreihen sind gerade lang und umfassend genug, um den Versuch zu gestatten, ob für jede Reihe die Constanten  $S$ ,  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  so bestimmt werden können, dass die Formel zu jedem  $\delta$  das entsprechende  $\Delta$  angenähert ergibt.

Die Berechnung der Constanten wurde auf mehreren, sehr verschiedenen Wegen versucht, von denen schliesslich folgender die besten Resultate ergab. Es wurde zuerst die Hauptbeugungsrichtung, d. h. der Werth  $\delta = \varepsilon''$ , durch Interpolation aus den Beobachtungen bestimmt, was stets mit ziemlicher Genauigkeit ausführbar war. Dann wurden zwei Werthepaare  $\Delta$ ,  $\delta$  ausgesucht, die, soweit man es aus einer graphischen Darstellung der Resultate ersehen konnte, in die zu erwartende Curve möglichst hineinpassten,  $S$  eliminirt und  $\varepsilon'$  unter Benutzung des bereits gefundenen Werthes von  $\varepsilon''$  berechnet. Mit Hülfe der so erhaltenen Werthe von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  wurden dann die Werthe von  $S$  für sämtliche Daten der betreffenden Reihe ermittelt und der geeignetste von ihnen durch Vergleichung herausgesucht. Dasselbe Verfahren konnte auf mehrere Werthepaare  $\Delta$ ,  $\delta$  der-

selben Reihe angewandt werden, und durch vergleichende Nebeneinanderstellung aller so erhaltenen Curven gelang es meistens, ein Urtheil darüber zu gewinnen, wie  $S$  und  $\varepsilon'$  gewählt werden müssten, um eine an die gegebenen Punkte ungefähr sich anschliessende Curve zu ergeben.

Die so gewonnenen Zahlen sind in der vorletzten Spalte der nun folgenden Tabellen enthalten; die letzte gibt die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung an.

$$1) \quad i = 50^\circ.$$

$$S = + 0,18540; \quad \varepsilon' = - 95^\circ 36' 58''; \quad \varepsilon'' = + 13^\circ 12' 27''.$$

$\delta$	$k$	$\lambda$	Beob. $\Delta$	Berech. $\Delta$	Differenz
+ 26° 43' 9"	53° 16' 51"	624	0,094	0,094	0,000
21 24 58	58 35 2	548	0,127	0,137	+ 0,010
14 56 57	65 3 3	632	0,219	0,222	+ 0,003
13 26 58	66 33 2	580	0,247	0,246	- 0,001
11 50 22	68 9 38	522	0,267	0,271	+ 0,004
6 15 51	73 44 9	592	0,337	0,344	+ 0,007
5 5 2	74 54 58	488	0,355	0,355	0,000
0 0 0	80 0 0	590	0,433	0,392	- 0,041
- 5 4 54	85 4 54	542	0,389	0,415	+ 0,026
11 3 33	91 3 33	621	0,433	0,433	0,000

Zu einer richtigen Würdigung des Vergleiches zwischen Beobachtung und Berechnung muss man sich vergegenwärtigen, welchen Grad von Uebereinstimmung man überhaupt erwarten darf. Der mögliche Fehler in den beobachteten Werthen der Phasendifferenzen kann, wie schon oben bemerkt wurde, zwischen 0,005 und 0,016 je nach der Grösse von  $\Delta$  angenommen werden. Ausserdem begeht man eine nicht gering anzuschlagende Vernachlässigung dadurch, dass man Beobachtungen, die sich auf Strahlen der verschiedensten Wellenlängen beziehen, auf eine gemeinsame Formel bringt, während doch die Constanten dieser Formel offenbar Functionen der Wellenlänge sind und für verschiedene Farben verschiedene Werthe haben müssen, ein Punkt, der auch schon oben erörtert worden ist. Dazu kommt endlich noch ein Drittes: Die entwickelte Formel ist aus der Betrachtung eines durchaus idealen Falles gewonnen, von dem der reale Vorgang, auf welchen die Formel hier angewandt worden ist, in mancher Beziehung erheblich abweicht. Während die



2)  $i = 54^\circ$ .

$$S = +0,14988; \quad \epsilon' = -88^\circ 30' 0''; \quad \epsilon'' = +6^\circ 58' 42''$$

$\delta$	$k$	$\lambda$	Beob. $\Delta$	Berech. $\Delta$	Differenz
+26° 5' 56"	45° 54' 4"	530	0,057	0,063	+0,006
20 42 49	51 17 11	469	0,063	0,085	+0,022
17 9 32	54 50 28	621	0,120	0,109	-0,011
15 45 54	56 14 6	584	0,123	0,121	-0,002
14 15 54	57 44 6	542	0,130	0,136	+0,006
12 45 54	59 14 6	496	0,135	0,154	+0,019
7 29 51	64 30 9	630	0,251	0,240	-0,011
6 49 51	65 10 9	580	0,267	0,253	-0,014
6 9 51	65 50 9	528	0,254	0,265	+0,011
5 29 51	66 30 9	475	0,263	0,277	+0,014
0 0 0	72 0 0	590	0,377	0,358	-0,019
- 4 52 9	76 52 9	477	0,371	0,397	+0,026
5 32 9	77 32 9	547	0,351	0,404	+0,053
6 12 9	78 12 9	617	0,362	0,408	+0,046
9 57 2	81 57 2	514	0,407	0,426	+0,019
10 37 2	82 37 2	552	0,400	0,428	+0,028
11 17 2	83 17 2	590	0,404	0,431	+0,027
15 8 13	87 8 13	547	0,442	0,442	0,000
16 46 56	88 46 56	601	0,456	0,446	-0,010
19 11 21	91 11 21	538	0,458	0,451	-0,007

3)  $i = 58^\circ$ .

$$S = +0,20029; \quad \epsilon' = -63^\circ 56' 32''; \quad \epsilon'' = -2^\circ 48' 40''$$

$\delta$	$k$	$\lambda$	Beob. $\Delta$	Berech. $\Delta$	Differenz
+20° 12' 27"	43° 47' 33"	591	0,065	0,075	+0,010
16 39 31	47 20 29	525	0,071	0,085	+0,014
13 54 51	50 5 9	463	0,082	0,095	+0,013
8 38 9	55 21 51	632	0,133	0,122	-0,011
7 34 8	56 25 52	564	0,156	0,129	-0,027
6 12 14	57 47 46	472	0,158	0,140	-0,018
0 0 0	64 0 0	590	0,223	0,208	-0,015
- 5 36 8	69 36 8	504	0,284	0,294	+0,010
6 6 51	70 6 51	553	0,304	0,302	-0,002
6 47 59	70 47 59	621	0,305	0,312	+0,007
11 14 0	75 14 0	582	0,313	0,368	+0,055
12 42 34	76 42 34	621	0,351	0,343	+0,002
14 42 43	78 42 43	489	0,416	0,399	-0,017
16 49 43	80 49 43	571	0,431	0,413	-0,018
19 45 54	83 45 54	518	0,455	0,429	-0,026
22 20 50	86 20 50	599	0,450	0,440	-0,010

Theorie von der Annahme ausgeht, dass die elementare Lichtbewegung in einem homogenen Mittel stattfindet, geschieht sie in Wirklichkeit an der Grenze zweier verschiedenen Medien: und nicht ein Vibrationscentrum einer Kugelwelle

4)  $i = 62^\circ$ .

$S = +0,22049; \quad \varepsilon' = -50^\circ 40' 23''; \quad e' = -11^\circ 20' 3''.$

$\delta$	$k$	$\lambda$	Beob. $\Delta$	Berech. $\Delta$	Differenz
+10° 14' 15"	45° 45' 45"	627	0,080	0,077	-0,003
8 50 24	47 9 36	557	0,094	0,080	-0,014
7 31 48	48 28 12	487	0,081	0,084	+0,003
0 0 0	56 0 0	590	0,104	0,114	+0,010
- 5 59 53	61 59 53	487	0,164	0,166	+0,002
6 47 7	62 47 7	557	0,184	0,174	-0,010
7 33 20	63 33 20	627	0,226	0,184	-0,042
11 10 49	67 10 49	487	0,248	0,247	-0,001
12 33 55	68 33 55	557	0,266	0,275	+0,009
13 54 44	69 54 44	627	0,290	0,302	+0,012
15 50 25	71 50 25	487	0,338	0,339	+0,001
17 43 51	73 43 51	557	0,366	0,369	+0,003
19 33 47	75 33 47	627	0,393	0,393	0,000
22 28 41	78 28 41	557	0,417	0,421	+0,004
24 44 38	80 44 38	627	0,435	0,437	+0,002

hat man, sondern das wahrgenommene Licht wird von unendlich vielen Elementartheilchen ausgesandt, die in ihrer Gesamtheit den beleuchteten Theil der reflectirenden Fläche ausmachen. Diese Fläche ist aber nicht in allen Theilen von gleicher Beschaffenheit; sie setzt sich abwechselnd aus je zwei Streifen von verschiedenen, reflectirenden Eigenschaften zusammen, entsprechend den bei der Herstellung des Gitters vom Lichte getroffenen und den nicht getroffenen Stellen; ja sie ist vielleicht nicht einmal eine Ebene, sondern ist durch die Einwirkung des Lichtes und das nachherige Waschen bei der Fixirung zu einem Relief von abwechselnden Erhöhungen und Vertiefungen geworden. Kurz die Bedingungen des theoretischen Falles sind durchaus nicht erfüllt, und wenn man auch über den Einfluss dieser Umstände nicht einmal Vermuthungen anstellen kann, so dürfen doch diese unbekannten Factoren bei Beurtheilung der vorstehenden Zahlen nicht ausser Acht gelassen werden. Ueberblickt man nach diesen Erwägungen die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung, die in der letzten Spalte der obigen Tabellen enthalten sind, so kann es nicht befremden, Abweichungen darunter zu finden, welche die Grenze der Beobachtungsfehler überschreiten. Diese wären auch durch



feinere Berechnungsmethoden nicht zu vermeiden gewesen; denn die einzelnen Beobachtungsreihen haben nun einmal an manchen Stellen nicht auszugleichende Unregelmässigkeiten. Aber man sieht auch, dass die Mehrzahl der Differenzen den möglichen Beobachtungsfehler nur um weniges überschreitet, und man wird nicht verkennen können, dass soviel die Uebereinstimmung vielleicht in einzelnen Punkten zu wünschen übrig lässt, doch der allgemeine Charakter des Verlaufs der Phasendifferenzen in dem der Berechnung zu Grunde liegenden Gesetz einen angenäherten Ausdruck findet. Zweierlei aber wäre gewonnen, wenn man, von Einzelheiten absehend, die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung im allgemeinen als vollwerthig anerkennen wollte:

1) Es wäre bewiesen, dass die Gesetze, welche die theoretische Optik als Gesetze elliptisch polarisirter Kugelwellen aufstellt, wenigstens soweit sie die Aenderung der Phasendifferenzen betreffen, einer Anwendung auf wirkliche Vorgänge fähig sind, d. h. dass es Lichterscheinungen gibt, welche als elliptisch polarisirte Kugelwellen aufgefasst werden können.

2) Es wäre bewiesen, dass Beugung durch Reflexion an solchen Flächen, welche dem reflectirten Lichte elliptische Polarisation mitzutheilen im Stande sind, ein Vorgang der unter 1) bezeichneten Art ist, auf den sich die Gesetze elliptisch polarisirter Kugelwellen anwenden lassen.

Dadurch wäre ein weiterer Anhalt für jene Theorie gewonnen, welche den Polarisationszustand des gebeugten Lichtes nach den Gesetzen polarisirter Kugelwellen erklären will. Das gestellte Problem ist damit gelöst, soweit es wenigsten den Umständen nach möglich war.

Zum Schluss will ich nicht versäumen, Hrn. Geheimrath Helmholtz, sowie den Herren Assistenten am physikalischen Institute, Dr. Hagen und Dr. Kayser, meinen Dank für freundlich gewährten Rath und Beistand bei Abfassung dieser Arbeit auszusprechen.

Berlin, October 1882.

## XX. Zur Poggendorff'schen Fallmaschine; von K. L. Bauer in Karlsruhe.

Es sind jetzt nahe 30 Jahre verflossen, seit Poggendorff den Zweck und die Einrichtung der nach ihm benannten Fallmaschine zuerst veröffentlichte.<sup>1)</sup> Achtzehn Jahre später brachte er dieselbe in Erinnerung durch eine geschichtliche Notiz<sup>2)</sup>, welche vier Jahre nachher von Hrn. E. Wiedemann berichtet wurde.<sup>3)</sup> Unerklärlicherweise hat der so interessante und wichtige Apparat, welcher meines Erachtens in keinem besseren Lehrbuch der Physik fehlen sollte, bis jetzt, wie es scheint, nur in einem einzigen, dem von Reis<sup>4)</sup>, Eingang gefunden, und es gibt wohl auch zur Zeit nur verhältnismässig wenig physikalische Cabinette, wo man denselben mit Erfolg suchen würde. Angesichts dieser bedauerlichen Thatsache war es mir eine willkommene Gelegenheit, in der etwa 40 Mitglieder zählenden mathematisch-naturwissenschaftlichen Section der 36. Versammlung deutscher Philologen und Schulmänner, welche vom 27. bis 30. Sept. 1882 in Karlsruhe tagte, ein warmes Wort zu Gunsten der Poggendorff'schen Fallmaschine zu sprechen und zugleich durch das Experiment den Apparat für sich selbst reden zu lassen. Vielleicht ist die Wiedergabe meiner Darstellung auch an dieser Stelle vorzüglich geeignet, demselben recht bald die wohlverdiente, allgemeine Aufnahme als Fundamentalapparat zu erwirken.

1) Einleitende Aufgabe. — Wie bei der Atwood'schen Fallmaschine hänge an jedem Ende eines über eine feste Rolle gelegten Fadens ein Gewicht  $P$  von der Masse  $M$ ; welche Spannungszunahme

1) Poggendorff, Pogg. Ann. 92. p. 179—182. 1854.

2) Poggendorff, Pogg. Ann. 145. p. 336. 1872.

3) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 159. p. 657. 1876.

4) Reis, Lehrb. d. Phys., 4. Aufl. 1878, 5. Aufl. 1882, Leipzig bei Quandt u. Händel; auch in der Vorrede zur 4. Aufl. erwirbt sich Hr. Reis das Verdienst, den Apparat der besonderen Beachtung zu empfehlen.



wird der Faden erleiden, wenn man einem der Gewichte  $P$  ein Uebergewicht  $p$  von der Masse  $m$  befügt?

Bezeichnet  $a$  die durch das Uebergewicht bewirkte Acceleration, und lässt man die Bewegungshindernisse, sowie die Drehung der Rolle ausser Acht, so ist das Uebergewicht:

$$p = (2M + m)a,$$

d. h. gleich der in einer Secunde erzeugten Bewegungsmenge. Die aufwärtsgezogene Masse  $M$  verursacht zufolge des dritten Newton'schen Bewegungsgesetzes, des Princip's von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung, durch Reaction einen Zug abwärts, welcher dem jene Masse beschleunigenden Zuge  $Ma$  gleich ist. Man erhält daher sofort das Resultat:

Das Uebergewicht bewirkt an jedem Schnurende den Zug  $Ma$ . Nun ist aber mit Rücksicht auf die oben angegebene Gleichung:

$$\begin{aligned} Ma &= M \cdot \frac{p}{2M + m} = \frac{p}{2 + \frac{p}{P}} < \frac{p}{2} \\ &= \frac{P}{1 + 2 \cdot \frac{p}{P}} < P. \end{aligned}$$

Wir können daher dem obigen Satz. genauer die folgende Fassung geben:

Die durch das Uebergewicht  $p$  an jedem Fadenende bewirkte Zugvermehrung ist stets kleiner als die Hälfte des Uebergewichtes und als eines der zwei gleichen Gewichte  $P$ ; sie nähert sich um so mehr der Hälfte des Uebergewichtes, je kleiner dieses im Verhältniss zu einem der gleichen Gewichte wird; und sie kommt einem der zwei gleichen Gewichte um so näher, je grösser im Verhältniss zu einem derselben das Uebergewicht wird.

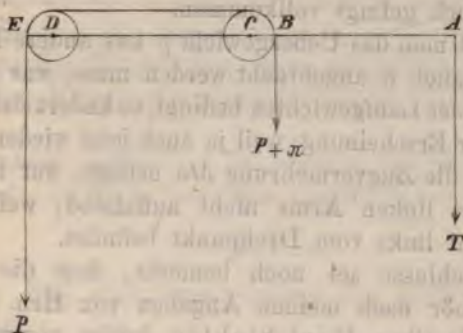
Wenn:  $\frac{p}{P} = 0$ , so wird  $Ma = \frac{p}{2}$ .

Wenn:  $\frac{P}{p} = 0$ , so wird  $Ma = P$ .

Damit die Bewegungshindernisse und die Drehung der Rolle ohne wesentlichen Einfluss bleiben, wird man die gleichen

Gewichte mässig schwer und von geringem Querschnitt wählen, sich auf verhältnismässig kleine Uebergewichte beschränken, sowie die Rolle leicht und leicht drehbar machen. Anderenfalls würde  $a$ , und folglich auch  $Ma$  merklich kleiner ausfallen als nach der obigen Formel.

2) Die Poggendorff'sche Fallmaschine. — In der Figur bedeute  $C$  den Drehpunkt des Hebels (Wagebalkens)  $AE$ , und es sei  $AC = CD$ , sowie Rollenradius  $BC = DE$ . Eine Schnur werde über beide Rollen gelegt und an jedes Schnurende ein Gewicht  $P$  gehängt. Zu dem rechts von der Dreh-



axe, unter  $B$ , befindlichen Gewicht füge man ein kleines Gewicht  $\pi$  zur Ausgleichung der Widerstände, wie solches auch die Versuche an der Atwood'schen Fallmaschine erheischen; das Gewicht  $\pi$  ist richtig gewählt, wenn ein gegen das Gewicht  $P + \pi$  vertical abwärts geführter schwacher Stoss eine gleichförmige Bewegung hervorruft. In  $A$  hänge ein als Tara und Wagschale dienendes Gewicht  $T$  von geringem Querschnitt, wodurch der Balken horizontal gerichtet werde; die feine Einstellung lässt sich bequem mittelst eines am Arm  $AC$  anzubringenden Laufgewichtes bewerkstelligen.

Legt man jetzt auf das hoch gestellte Gewicht  $P + \pi$  ein Uebergewicht  $p$ , so beginnt der Fall; aber obschon das Uebergewicht rechts vom Drehpunkt angebracht wurde, senkt sich der linke Arm des Wagebalkens, welche für den Uneingeweihten höchst überraschende Erscheinung sich auf Grund der eingangs gelösten Aufgabe sofort erklärt. Da



nämlich das Uebergewicht an beiden Schnurenden die gleiche Zugvermehrung  $Ma$  bewirkt, und da die Differenz der Drehungsmomente:

$$Ma \cdot EC - Ma \cdot CB = Ma \cdot DC,$$

so muss das Gleichgewicht in der Weise gestört werden, als ob man im Punkte  $D$  ein Gewicht  $Ma$  angehängt hätte. Weil nun  $AC = CD$ , so muss es zur Horizontalhaltung des Wagebalkens genügen, auf die in  $A$  hängende Schale ein Gewicht  $Ma$  zu legen, welches nach dem Resultate der anfangs gelösten Aufgabe, bei verhältnissmässig kleinem Uebergewicht, sehr nahe die Hälfte des letzteren beträgt. Auch dieser Versuch gelingt vollkommen.

Versetzt man das Uebergewicht  $p$  ans andere Fadenende, wo alsdann auch  $\pi$  angebracht werden muss, was eine kleine Verstellung des Laufgewichtes bedingt, so ändert sich durchaus nichts an der Erscheinung, weil ja auch jetzt wieder an jedem Schnurende die Zugvermehrung  $Ma$  erfolgt; nur ist jetzt die Senkung des linken Arms nicht auffallend, weil sich das Uebergewicht links vom Drehpunkt befindet.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Maschine nebst Zubehör nach meinen Angaben von Hrn. Hofmechaniker und Optiker Karl Sickler dahier vortrefflich und höchst preiswürdig hergestellt wird.

---

XXI. *Nachtrag zu der Abhandlung:*  
*„Ueber electriche Schwingungen mit besonderer*  
*Berücksichtigung ihrer Phasen“<sup>1)</sup>:*  
*von A. Oberbeck.*

---

Bei der in dem ersten Abschnitt der genannten Abhandlung entwickelten Theorie der electrodynamischen Wechselwirkung electriche Schwingungen wird vorausgesetzt, dass diese Schwingungen constante Amplituden haben.

1) Oberbeck, Wied. Ann. 17. p. 816–841. 1882.

Nachdem für das hiesige, physikalische Institut ein Sinusinductor<sup>1)</sup> angeschafft worden ist, welcher derartige Schwingungen liefert, habe ich zunächst die Formel (13) p. 825 benutzt, um das electrodynamische Potential einer Drahtrolle auf sich selbst nach absolutem Maass zu bestimmen. Die für diesen Fall getroffene Versuchsanordnung (vgl. p. 831) blieb ungeändert. Es wurde nur als Stromquelle statt des mit einem Condensator verbundenen Inductoriums der Sinusinductor angewandt.

Während der Beobachtungen wurden die Umdrehungen des Magnets gezählt und daraus die Schwingungszahl des electrischen Stromes festgestellt. Dieselbe hängt bekanntlich von der Grösse des das Räderwerk treibenden Gewichtes ab. Es wurden für jede besondere Anordnung der Wheatstone'schen Brücke die Gewichte: 15 kg, 21 kg und 27 kg benutzt.

Bezeichnet man mit  $n$  die Anzahl der Stromwechsel in der Secunde, so ist in der oben angeführten Gleichung:

$$\beta = \frac{\pi}{T} = n\pi,$$

zu setzen. Das Inductionspotential der Rolle ist also aus der Formel:

$$n^2 \pi^2 p_1^2 = \left( w_2 \frac{w_4}{w_3} - w_1 \right) (w_1 + w_2 + w')$$

zu berechnen. Setzt man wie früher:

$$g = w_2 \frac{w_4}{w_3} - w_1, \quad h = w_1 + w_2 + w',$$

so ist:

$$\pi p_1 = \frac{\sqrt{g \cdot h}}{n}.$$

Als Inductionsrolle diente die auch früher benutzte Galvanometerrolle von 8000 Windungen, deren Widerstand ( $w_1$ ) von neuem mit Hülfe eines constanten Stromes zu 2434 S.-E. bestimmt worden war.

Die bei den Versuchen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 290—303. 1874.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVII.



$w_4/w_3$	$w_2$	$g$	$h$	$g \cdot h$	$n$	$\pi p_1$
0,7819	3330	170	5896	1 002 320	85,1	11,76
"	3430	248	5996	1 487 008	106,4	11,47
"	3600	381	6166	2 349 246	136,0	11,26
1,4288	1868	235	4431	1 041 285	90,1	11,33
"	1962	369	4525	1 669 725	111,4	11,60
"	2040	539	4603	2 481 017	133,7	11,75
1,8274	1460	234	4025	941 850	84,7	11,46
"	1550	398	4115	1 637 770	114,2	11,20
"	1605	499	4170	2 080 830	129,0	11,18

Der Mittelwerth von  $\pi p_1 = 11,44$ . Daher ist:

$$p_1 = 3,6415, \text{ S.-E. Sec.},$$

oder wenn man in runder Summe 1. S.-E. =  $0,95 \cdot 10^{10}$  setzt,  
so ist:

$$p_1 = 3,46 \cdot 10^{10} \frac{\text{mm}}{\text{sec}}.$$

Halle a./S., November 1882.

## XXII. Erklärung; von E. Ketteler.

Im diesjährigen Octoberheft der Annalen befindet sich eine Kritik der Arbeiten Lommel's von Hrn. Voigt, mit der auch ich in allem Wesentlichen einverstanden bin. Dieselbe ist einer Arbeit von mir zuvorgekommen, welche ich unter dem Titel: „Optische Controversen“ demnächst veröffentlichen werde. In derselben werde ich insbesondere das System der Uebergangsbedingungen, sowie es bisher in möglichst correctem Anschluss an die Annahme Fresnel's, dass in anisotropen Medien die Schwingungen senkrecht stehen zur Normalen, formulirt worden, zu Gunsten der strengen Forderungen der Elasticitätslehre abändern. dann aber gleichzeitig den Nachweis liefern, dass die erwähnten Schwingungen senkrecht stehen zum Strahle. Für isotrope Mittel bleibt diese Aenderung durchweg ohne Einfluss.

XXIII. *Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern, VIII. u. IX.; von Eilhard Wiedemann.*

In der Kosmographie von Kazwîni findet sich folgende nicht uninteressante Vorstellung über den Bau der Quecksilbertropfen. Es heisst dort:

Das Quecksilber besteht aus wässerigen Theilen, die mit feinen, schwefeligen Theilen innig gemischt sind, sodass man nicht die einen von den anderen zu unterscheiden vermag. Um dasselbe befindet sich eine Haut von Staubtheilchen; wird ein Tropfen mit einem anderen in Berührung gebracht, so öffnet sich die Haut und die beiden Tropfen werden ein einziger. Die Haut, umhüllt ihn in derselben Weise, wie wenn ein Wassertropfen auf Staub fällt. Er bleibt dann eine Kugel, und diese ist von erdigen Theilen umhüllt. Oft trifft ein solcher Tropfen einen anderen. Dann vereinigen sich ihre Hüllen, beide Tropfen werden ein einziger, und beide umgibt eine Schale aus Staubtheilchen.

Unser deutsches Wort Zinnober entspricht im arabischen nicht allein dem rothen Schwefelquecksilber, sondern auch dem Quecksilberoxyd. So sagt unter anderem Kazwîni: „Es sagt Aristoteles<sup>1)</sup>, dass, wenn man Quecksilber in Glasgefässen über dem Feuer erhitzt und das Gefäss fest verschliesst, so verflüchtigt sich das Quecksilber, und man erhält Zinnober, dabei verwandelt sich die weisse Farbe in eine rothe“. Zugleich wird auf die Giftigkeit des Quecksilberdampfes aufmerksam gemacht. Ein anderer sagt nach Kazwîni, dass es zweierlei Arten von Zinnober gebe, ein in Bergwerken gefundenes und ein künstlich dargestelltes, das erstere soll dadurch entstehen, dass Schwefel in die Quecksilberminen eindringt.

Diese letztere Stelle erhält eine ganz interessante Ergänzung durch folgende Stelle des Ibn al Beitâr: „Ibn G'algal

1) Es ist hier ein Pseudoaristoteles gemeint.



sagt, der Zinnober ist zweierlei Art, der natürliche und künstliche. Man macht letzteren aus Quecksilber und Schwefel, die man zusammen reibt und in einen Kessel bringt, dessen Oeffnung man verschliesst, damit kein Quecksilber entweicht. Zum Kitten dient der Thon der Alchemisten. Den Kessel setzt man auf Feuer und erhitzt Tag und Nacht“.

#### Berichtigungen.

- Bd. XVI. (Voigt) p. 280 Z. 2 v. u. lies  $Y_y$  statt  $Y_z$ .  
 p. 281 Z. 8 v. o. lies  $Y''' + Y_z'''$  statt  $X'' + X_z''$ .  
 Z. 17 v. o. lies  $M' - \int Z_z' x \, dq = 0$   
 $N' - \int (Y_z' x - X_z' y) \, dq = 0$ .  
 Z. 11 v. u. streiche  $x$ .  
 p. 287 Z. 2 v. u. lies  $a_1$  statt  $a_2$ .  
 p. 318 Z. 8 v. u. „  $\frac{l-z}{2}$  „  $\frac{e-z}{2}$ .  
 p. 321 Z. 8 v. u. „ 320 „ 304.  
 p. 405 Z. 3 v. o. „ 320 „ 328.  
 p. 408 Z. 14 v. o. „  $\mp \beta_3$  „  $\pm \beta_3$ .  
 p. 409 Z. 12 v. o. „  $-2$  „  $2-$ .  
 p. 410 Z. 8 v. u. „  $(\alpha_3^4 + \beta_3^4)$ .  
 Bd. XVI. (Goossens) p. 552 Z. 1 v. u. lies „Magnesium-Quecksilber-Platin“ statt „Magnesium-Quecksilber-Eisen“.  
 Bd. XVII. (Wroblewski) p. 116 Z. 8 v. o. lies 31,524 statt 31,542.  
 p. 119 Z. 1 v. o. „ undurchsichtigen statt undurchtigen.  
 p. 121 Z. 1 v. u. „ 94 statt 114.  
 p. 127 Z. 1 v. u. „ 94 „ 44.

## Namenregister zum Jahrgang 1882.

### A.

- Albert, E., Aenderung des Farbentones von Spectralfarben und Pigmenten bei abnehmender Lichtstärke **16**, 129.  
 Ångström, K., Ausdehnung des Wassers durch Absorption von Gasen **15**, 297.  
 Antolik, K., Electriche Figuren und Gleiten electriccher Funken **15**, 475.  
 Anerbach, F., Das Waltenhofen'sche Phänomen und die Entmagnetisirung von Eisenkörpern **16**, 554. — Tonschwingungen fester Körper in Flüssigkeiten **17**, 964.

### B.

- v. Babo, L., s. Warburg.  
 Bauer, K. L., Lichtenberg'sche Figuren **16**, 368. — Poggendorff's Fallmaschine **17**, 1037.  
 Boas, F., Talbot'scher Satz **16**, 359.  
 Bohn, C., Differentialflaschenzug **15**, 112.  
 Boltzmann, L., Stoss von Cylindern **17**, 343.  
 Braun, F., Electricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe **16**, 561. — Galvanische Elemente aus Grundstoffen und electromotorischer Nutzeffect chemischer Processe **17**, 593.  
 Brongersma, H., Doppelbrechung bei Glas und Schwefelkohlenstoff durch electriche Influenz **16**, 222.  
 Budde, E., Mechanische Grundlagen der Gesetze von Ohm und Joule **15**, 558.

### C.

- Cheesman, M. L., Einfluss der mechanischen Härte auf die magnetischen Eigenschaften des Stahles und des Eisens **15**, 204.  
 Clausius, R., Maasssysteme zur Messung electriccher und magnetischer Grössen **16**, 529. — Zusammenhang zwischen den Einheiten des Magnetismus und der Electricität **17**, 713.  
 Colley, R., Electriche Polarisation in Electrolyten **15**, 94. — Arbeit äusserer Kräfte in einem geschlossenen Stromkreise **16**, 39. — Maxwell'sche electromotorische Kraft  $Y_{me}$  **17**, 55.

### D.

- Dieterici, C., Messung kleiner electriccher Widerstände **16**, 234.  
 Dorn, E., Multiplications- und Zurückwerfungsmethode **17**, 654. — Reduction der Siemens'schen Einheit auf absolutes Maass **17**, 773.

### E.

- Eaton, H. W., Maximum der Magnetisirung der diamagnetischen und schwach paramagnetischen Körper **15**, 225.  
 Edlund, E., Electriccher Widerstand der Gase **15**, 165. — Electriccher Widerstand des Vacuums **15**, 514.  
 Elster, J., u. H. Geitel, Electricität der Flamme **16**, 193, 711.



- v. Ettingshausen, A., Diamagnetisirungszahl des metallischen Wisnuths 17, 372.  
 Exner, F., Galvanische Elemente aus Grundstoffen und Leitungsvermögen von Brom und Jod 15, 412. — Newton'sche Staubringe 17, 149. — Funkeln der Sterne 17, 305.

## F.

- Fröhlich, J., Intensität des gebeugten Lichtes II. 15, 576.

## G.

- Geitel, s. Elster.  
 Giese, W., Electricisches Leitungsvermögen der Flammengase 17, 1, 236, 519.  
 Goldstein, E., Reflexion electrischer Strahlen 15, 246. — Einfluss der Kathodenform auf das Phosphoreszenzlicht Geissler'scher Röhren 15, 254. — Gasdichte und Schichtintervall in Geissler'schen Röhren 15, 277. — Bandenspectrum der Luft 15, 280.  
 Goossens, B. J., Metallische galvanische Ketten von Perry und Ayrton 16, 551.  
 Grossmann, L., Bestimmung der inneren Reibungsconstanten von Gasen und Flüssigkeiten mittelst schwingender Scheiben 16, 619.

## H.

- Haga, H., Temperaturänderungen beim Ausdehnen und Zusammenziehen von Metalldrähten 15, 1. — Amalgamationsströme 17, 897.  
 Hagen, E. B., Spannungen des gesättigten Quecksilberdampfes bei niederen Temperaturen 16, 610.  
 Hallock, W., Galvanische Polarisation und Smee'sches Element 16, 56.  
 Hankel, W. G., Actino- und piezoelectrische Eigenschaften des Bergkrystalles 17, 163.  
 Hasselberg, B., Die Spectra des Wasserstoffs und des Acetylens 15, 45.  
 Heine, H., Absorption der Wärme durch Gase und Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft 16, 441.

- Helmholtz, H., Absolute Maasssysteme für electricische und magnetische Grössen 17, 42.  
 Hergesell, W., Fourier-Poisson'sche Wärmeleitungstheorie 15, 19.  
 Hertz, H., Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume 17, 177. — Druck des gesättigten Quecksilberdampfes 17, 193.  
 Himstedt, F., Zug und Torsion bei Metalldrähten 17, 701.  
 Holtz, W., Singende Condensatoren 16, 366. — Gefärbte Funken 16, 367.  
 Hüfner, G., Diffusion von Gasen durch Hydrophan von Czernowitza 16, 253.

## K.

- Kayser, H., Verdichtung der Gase an Oberflächen 15, 624.  
 Kerber, A., Refractionstheorie auf geometrischer Grundlage 15, 140, 308.  
 Kessler, F., Minimum der Rotation des Lichtstrahles bei combinirter Brechung und Spiegelung an einer Kugel 15, 330. — Minimum der Ablenkung eines Lichtstrahls durch ein Prisma 15, 333. — Minimum der Zeit bei der Brechung des Lichts 15, 334. — Ersatz eines centrirten Systems brechender Kugelflächen durch eine einzige 16, 362.  
 Ketteler, E., Bemerkungen zu den Arbeiten der Herren Lommel, Glazebrook und Mathieu 15, 613. — Circular und elliptisch polarisirende Mittel 16, 86. — Erklärung 17, 1042.  
 Ketteler, E., u. C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen 15, 337.  
 Kittler, E., Spannungsdifferenzen zwischen einem Metall und Flüssigkeiten verschiedener Concentration 15, 391. — Electromotorische Kraft des Daniell'schen Elements 17, 365.  
 König, A., Galvanische Polarisation und Oberflächenspannung des Quecksilbers 16, 1. — Galvanische Elemente mit Wasserstoffsuperoxyd 17, 347. — Leukoskop 17, 990.

König, W., Elliptische Polarisation des reflectirt gebeugten Lichtes 17, 1016.

Kohlrausch, F., Instrumente zur Messung der erdmagnetischen Intensitätsvariationen 15, 533. — Tangentenbussole für absolute Messungen, Spiegelgalvanometer, Electrodynamometer und metallfreies Magnetometer 15, 550. — Prismenbeobachtungen mit streifend einfallendem Licht und Abänderung der Wollaston'schen Bestimmungsmethode für Lichtbrechungsverhältnisse 16, 603. — Einstellung eines Objectes am Totalreflectometer 16, 609. — Absolute Messungen mittelst bifilarer Aufhängung, zwei Methoden zur Bestimmung der erdmagnetischen Horizontalintensität ohne Zeitmessung 17, 737. — Berichtigung 17, 352.

Kohlrausch, W., Electricches Leitungsvermögen der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure; Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure 17, 69. — Electricches Leitungsvermögen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber 17, 642.

Kolářek, E., Beziehung des Gefrierpunktes von Salzlösungen zu deren Spannkraftsgesetze 15, 38.

L.

Lecher, E., Ausstrahlung und Absorption 17, 477.

Less, E., Telephon zur Bestimmung des Widerstandes galvanischer Ketten und Säulen 15, 80.

Lindstedt, A., Fresnel'sche Integrale 17, 720.

Lommel, E., Elliptische Doppelbrechung 15, 378. — Theorie des Lichts 16, 427.

M.

Mach, E., Erklärung 15, 336. — Aequipotentialcurven 17, 858.

Meyer, L., Transpiration von Dämpfen (IV. Abhandl.) 16, 394.

Michaëlis, G. J., Elastische Nachwirkung 17, 726.

N.

Narr, F., Electricität in Gasen 16, 558.

O.

Oberbeck, A., Bewegungen der Luft an der Erdoberfläche 17, 128. — Electriche Schwingungen 17, 816, 1040.

Oppenheim, S., Stationäre Bewegung 15, 495.

P.

Pfaundler, L., Explosion einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Glasröhre 17, 175. — Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech 17, 176.

Planck, M., Verdampfen, Schmelzen und Sublimiren 15, 446.

Pulfrich, C., Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung 16, 335. s. Ketteler.

R.

Rammelsberg, C., Phosphate des Thalliums und Lithiums 16, 694. — Kaliumdithalliumchlorid 16, 709.

Riess, P., Electriche Schatten 15, 335. — Electriche Schatten in freier Luft 17, 901.

Ritter, A., Höhe der Atmosphäre und Constitution gasförmiger Weltkörper 16, 166. 17, 322.

S.

Schenck, E., Elliptische Polarisation des Lichts bei Reflexion an Krystalloberflächen 15, 177.

Schelske, R., Farbenmischungen 16, 349.

Schmidt, Th. S., Reibung von Flüssigkeiten 16, 633.

Schröder, H., Molecularrefraction flüssiger Verbindungen und chemische Zusammensetzung 15, 636. 16, 660.

Schuller, A., Bildung von Wasserstoffhyperoxyd während der Verbrennung 15, 289. — Bildungswärme des Wassers 15, 292.

Schulze-Berge, F., Volta'scher Fundamentalversuch 15, 440.

Silow, P., Schwach magnetische und diamagnetische Körper 16, 247.



- Slotte, K. F., Wheatstone'sche Brücke 15, 176.
- Sohncke, L., Grundgesetze der Krystallographie aus der Theorie der Krystalstructure 16, 489.
- Stefan, J., Verdampfung aus einem kreisförmig oder elliptisch begrenzten Becken 17, 550. — Magnetische Schirmwirkung des Eisens 17, 928. — Kraftlinien eines um eine Axe symmetrischen Feldes 17, 956.
- Stephan, C., Beziehungen zwischen Fluidität und galvanischem Leitungsvermögen 17, 673.
- Steudel, V., Transpiration von Dämpfen (III. Abh.) 16, 369.
- Strecker, K., Specifische Wärmen der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter sich und mit Wasserstoff 17, 85.
- Streintz, F., Galvanische Polarisation 17, 841.
- Struve, H., Fresnel's Interferenzerscheinungen 15, 49. — Diffraction an Fernröhren 17, 1008.
- V.**
- Voigt, W., Verhältniss der Quervertraction zur Längsdilatation bei Stäben von isotropem Glas 15, 497. — Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch Biegung und Drillung von Prismen 16, 273, 398. — Volumen- und Winkeländerung krystallinischer Körper bei all- oder einseitigem Druck 16, 416. — Electrochemische Experimente des Hrn. Guébbard 17, 257. — Lommel's Theorie der Doppelbrechung, der Drehung der Polarisationssebene und der elliptischen Doppelbrechung 17, 468.
- Volkman, P., Molecularanziehung von Flüssigkeiten aufeinander 16, 321. — Absolutes Maasssystem 16, 481. — Cohäsion von Salzlösungen 17, 353.
- W.**
- Wächter, Fr., Materielle Theile im electrischen Funken 17, 903.
- Waitz, K., Diffusion der Gase 17, 201, 351.
- v. Waltenhofen, A., Magnetische Nachwirkung 15, 171.
- Walter, A., Molecular-kinetische Gesetze der Verdampfungswärme und der specifischen Wärme der Körper in verschiedenen Aggregatformen 16, 500.
- Warburg, E., u. L. v. Babo, Zusammenhang zwischen Viscosität und Dichtigkeit bei gasförmig flüssigen Körpern 17, 390.
- Weber, R., Longitudinale und transversale Wellen durch Projection 15, 491.
- Weinstein, B., Bewegungsgleichungen von Lagrange 15, 675.
- Wesendonck, K., Spectra der Kohlenverbindungen 17, 427.
- Wiedemann, E., Absorptionscoefficient 17, 349. — Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern VII. 17, 350. VIII. IX. 17, 1043. — Volumenänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und die dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen 17, 561. — Molecularrefraction der geschwefelten Kohlensäureäther 17, 577. — Veränderung am Pyknometer 17, 983. — Dichtigkeit des Lichtäthers 17, 986. — Wahre Cohäsion der Flüssigkeiten 17, 987. — Verdichtungen von Flüssigkeiten an festen Körpern 17, 988.
- Wiedemann, G., Apparat zur Darstellung der Erscheinungen des Geysirs 15, 173.
- Wietlisbach, V., Mikrotelephon 16, 594.
- Witkowski, A., Einfluss der Deformation auf die electrische Leitungsfähigkeit 16, 161.
- v. Wroblewski, S., Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken 17, 103.
- Wüllner, A., Dispersion farblos durchsichtiger Medien 17, 580. — Bemerkungen zu den Mittheilungen von Hasselberg und Goldstein 17, 587.

Annalen

10472

100

$\alpha$

0.08

0.06

0.04

0.02

0.0

100

$\alpha$

0.08

0.06

0.04

0.02

0

1.05

1.04

1.03

1.02

1.01

1.00

0.99

0.98

0.97

0.96

0.95

0.94

0.93





Fig. 2.

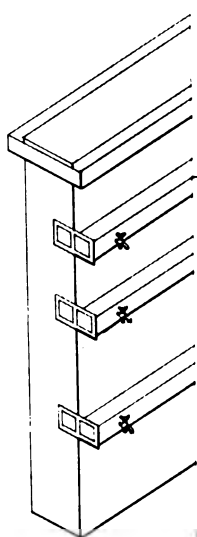
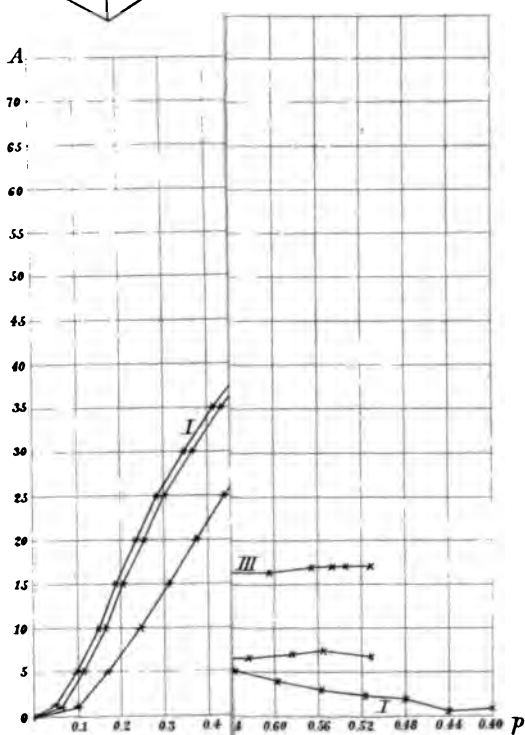
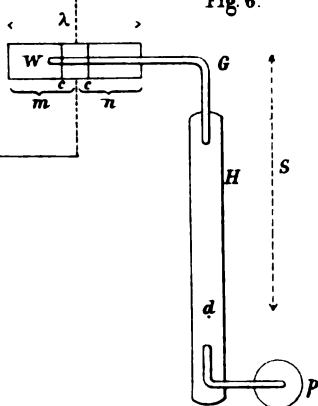


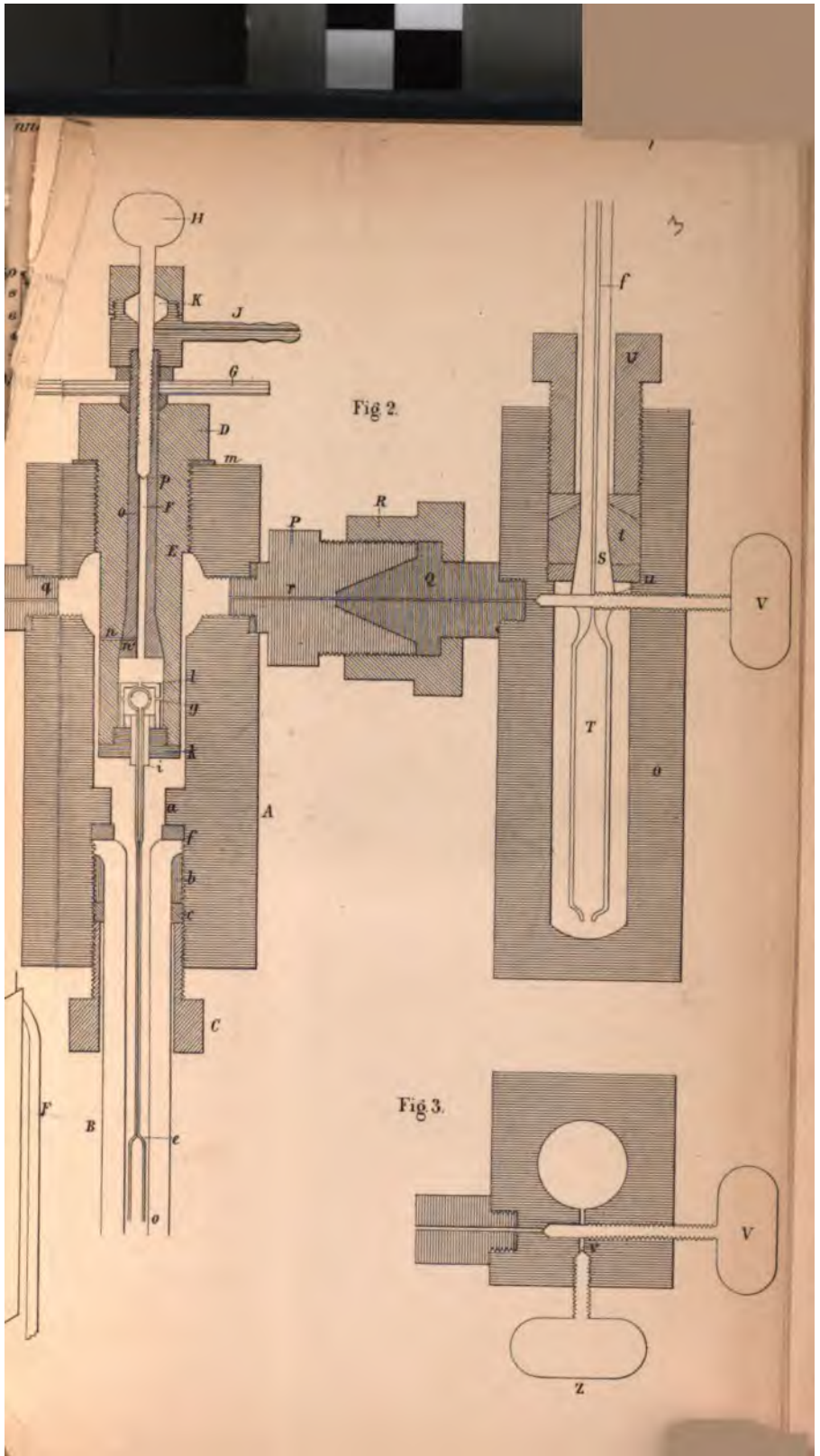
Fig. 6.



$A$  - Anzahl der versch. bei 751.6 Druck u. 19.0 °C.  
 $T$  - Zeit, die zur Vorn des Gesamtdruckes.  
 Curven I, II, III bei 10.0, 20.1, 35.2.











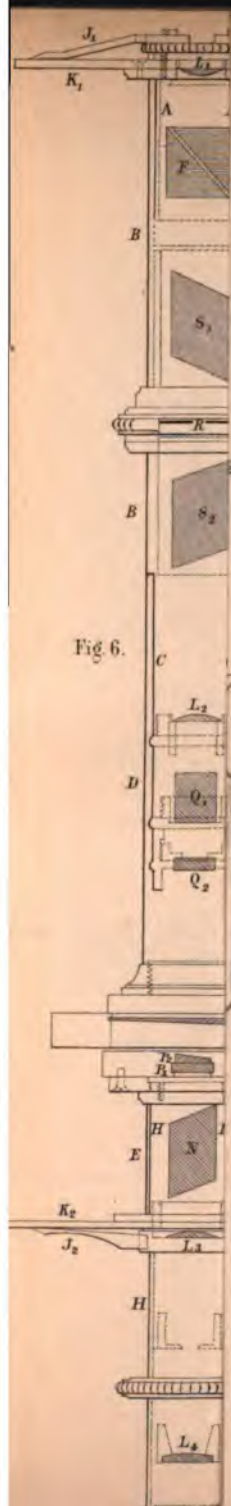


Fig. 6.

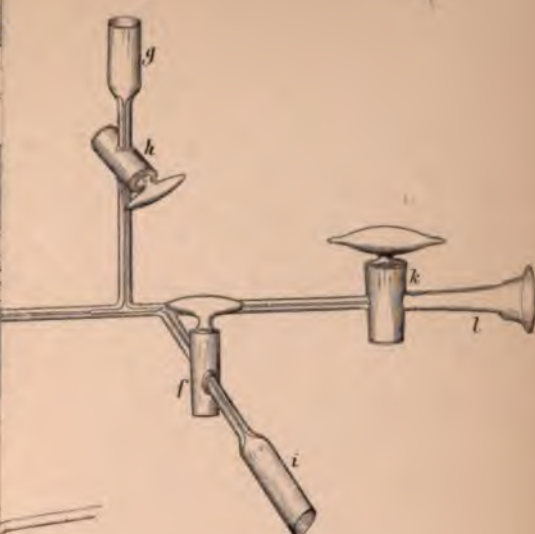


Fig. 2.

Fig. 4.

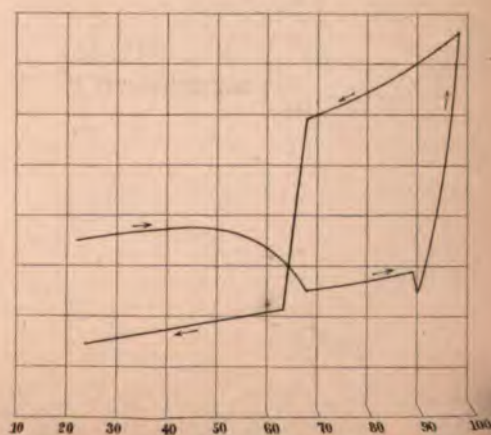








Fig. 1.  
 $\frac{1}{4}$







Fig. 1.

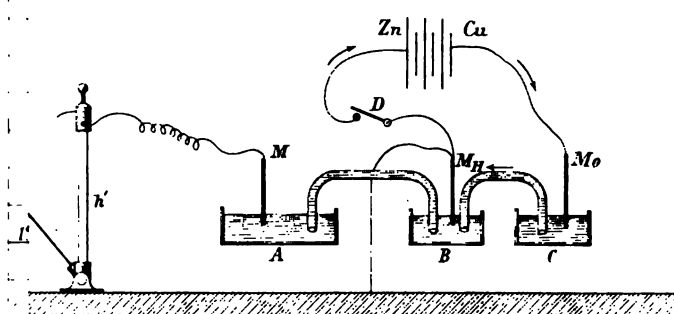
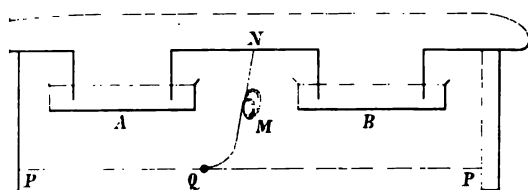


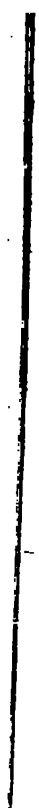
Fig. 2.



Fig. 3.









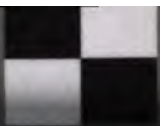












OCT 9 - 1939



